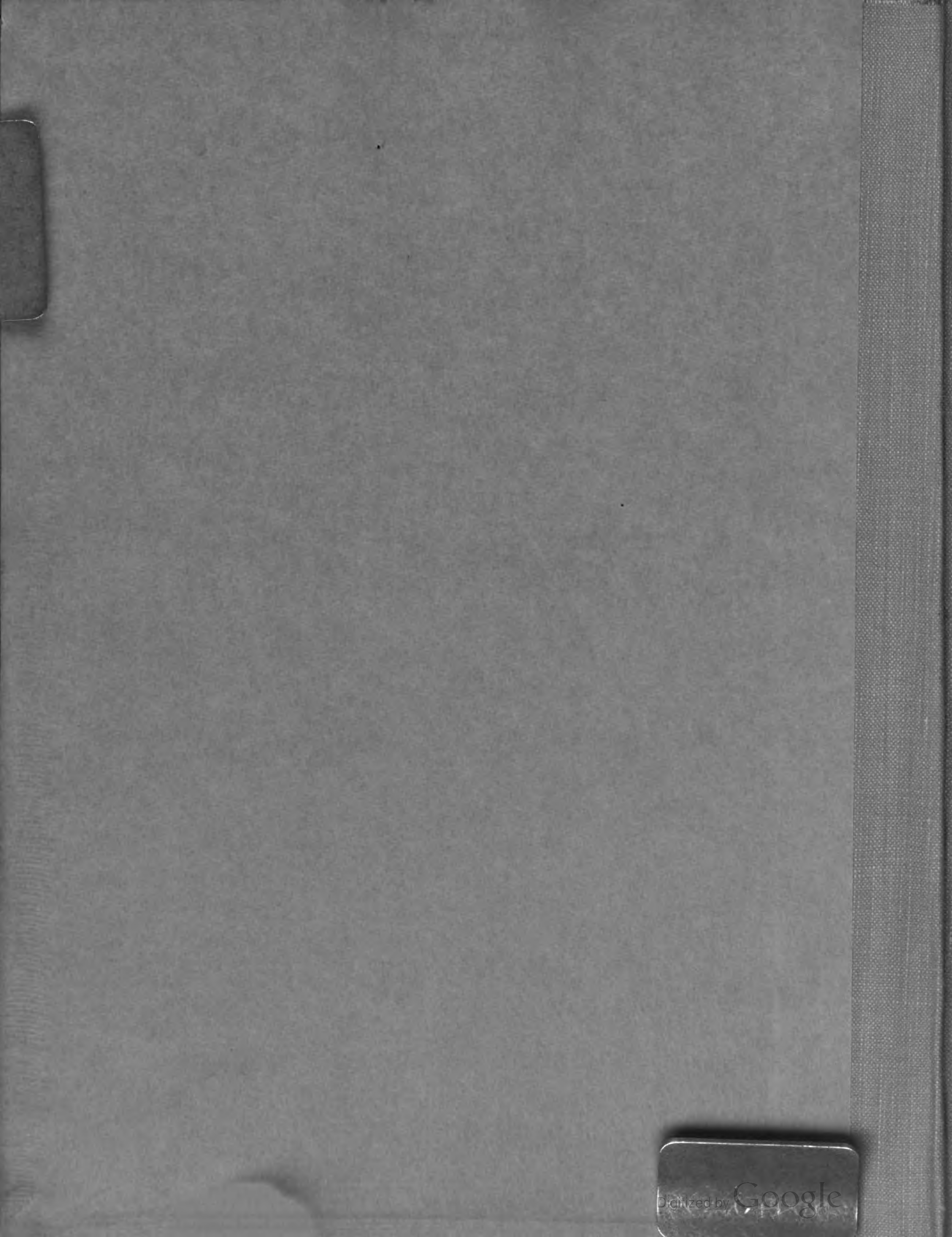




NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 07942408 5


Digitized by Google

LA TENSION DE VAPEUR

DES

MÉLANGES DE LIQUIDES

L'AZÉOTROPISME

PAR

Maurice LECAT

DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES, PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES
LAURÉAT DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE
COLLABORATEUR A L'ENCYCLOPÉDIE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES

« *Les intérêts de la science sont en dehors et au-dessus des intérêts de la politique, variables comme les passions humaines.* »
(P. DUBOIS-REYMOND et CH. HERMITE.

PREMIÈRE PARTIE

Données expérimentales.
Bibliographie.

BRUXELLES
HENRI LAMERTIN, LIBRAIRE-ÉDITEUR
RUE COUDENBERG, 58-62

1918
18 AVRIL

LA TENSION DE VAPEUR

DES MÉLANGES DE LIQUIDES

L'AZÉOTROPISME

Cet Ouvrage est tiré à 300 exemplaires.

LA TENSION DE VAPEUR

DES

MÉLANGES DE LIQUIDES

L'AZÉOTROPISME

PAR

Maurice LECAT

DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES, PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES
LAURÉAT DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE
COLLABORATEUR DE L'ENCYCLOPÉDIE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES

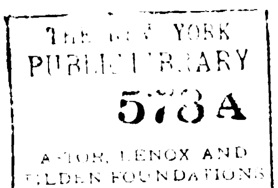
« *Les intérêts de la science sont en dehors et au-dessus des intérêts de la politique, variables comme les passions humaines* »
(P. Dubois-Reymond et Ch. Hermite.)

PREMIÈRE PARTIE

Données expérimentales.
Bibliographie.

BRUXELLES
Henri LAMERTIN, Libraire-Éditeur
RUE COUDENBERG, 58-62

1918
18 AVRIL



Principaux Ouvrages du même auteur :

Leçons sur la théorie des déterminants à *n* dimensions, avec application à l'algèbre, à la géométrie, etc., 1910. Vol. in-4° de XXIV + 223 pages, avec fig. Gand, Hoste; Paris, Hermann . fr. 16.00

Il ne reste que quelques exemplaires. Le tome premier (environ 475 pages) de la deuxième édition (complètement remaniée et augmentée des nouvelles recherches de l'auteur) est sous presse et paraîtra en 1919 ou 1920.

Abrégé de la théorie des déterminants à *n* dimensions, avec de nombreux exercices, 1911. Vol. in-4° de XVI + 156 pages. Gand, Hoste; Paris, Hermann . . . . fr. 8.00

Bibliographie du calcul des variations 1850-1913, 1913. Vol. in-8° de IV + 113 pages. Gand, Hoste; Paris, Hermann . . . . fr. 4.00

Bibliographie du calcul des variations depuis les origines jusqu'à 1850. Vol. in-8° de IV + 92 pages, Gand, anc. Maison Hoste, S. A.; Paris, Hermann, 1916. . . . . fr. 4.50

Calcul des variations, dans l'ENCYCLOPÉDIE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES. Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B.-G. Teubner.

Premier fascicule (128 pages), 1913, septembre . . . . fr. 5.60
Deuxième fascicule (160 pages), 1916, juin . . . . fr. 7.00

La tension de vapeur des mélanges de liquides. L'Azéotropisme. Première partie. Données expérimentales. Bibliographie. Avril 1918. Vol. petit in-4° de XII + 319 pages, avec plus de 200 figures. Gand, anc. Maison Hoste, S. A.; Bruxelles, H. Lamertin. . . . . fr. 45.00

Tables analytiques et méthodiques des vingt premiers tomes de L'INTERMÉDIAIRE DES MATHÉMATICIENS, sous presse depuis juin 1914. Vol. in-8° de 330 pages environ, Paris, Gauthier-Villars.

Le calcul des variations depuis 1850. Vol. in-4° de 380 pages environ. [Mém. cour. (1912) Académie Royale Belgique].

Bibliographie des séries trigonométriques, sous presse. Vol. in-8° de 600 pages au moins.

Le plan adopté est celui de la bibliographie contenue dans le présent ouvrage. [Résumé de 150 pages environ dans ZEITSCHRIFT MATH. PHYSIK.]

Compléments au Tome I de l'ENCYCLOPÉDIE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES. Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B. G. Teubner. (En collaboration). Sous presse.

EN PRÉPARATION :

Éléments de la théorie des déterminants cubiques. Vol. de 130 p. environ (in-8°).

Azéotropisme. Seconde partie. Théorie analytique. Vol. de 400 p. environ (petit in-4°).

Table de substances permettant le fractionnement de systèmes liquides. — Supplément au tome 1er de l'Ouvrage sur l'Azéotropisme. — Vol. de 180 p. environ (in-4°).

Séries trigonométriques, dans l'ENCYCLOPÉDIE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES. Article de 880 pages au moins.

Pensées des hommes illustres, sur la Science, la Religion et la Philosophie, le Militarisme et la Guerre. Vol. de 450 pages au moins (in-8°). Passera bientôt sous presse.



A TOUTES LES VICTIMES DU MILITARISME,
A TOUS CEUX,

de quelque nationalité qu'ils soient, mais qui, avec

P. DU BOIS-REYMOND ET CH. HERMITE,

condamnent le chauvinisme et placent les intérêts de la Science en dehors et au-dessus des intérêts de la Politique,

je dédie respectueusement cet Ouvrage.

Le bénéfice résultant des inventions s'étend à l'Humanité toute entière, alors que les actions civiles ne profitent qu'à un pays en particulier; en outre les dernières n'ont qu'un effet passager, tandis que les premières ont des conséquences éternelles. (Lord BACON, † 1626.)

Les intérêts de la Science sont en dehors et au-dessus des intérêts de la politique, variables comme les passions humaines.
(P. DUBOIS-REYMOND et CH. HERMITE, juin 1879.)

Devant la Science et le Droit, il faut imposer silence au Patriotisme, se dépouiller de toute passion.
(Edm. PICARD, 1916.)

* *

Il est plus glorieux de tuer la guerre par la parole, que de tuer les hommes par le fer. — Justitia fundamentum regnorum. (ST-AUGUSTIN, † 430.)

On peut être héros sans ravager la Terre.
(BOILEAU, † 1711.)

Je ne connais de grands hommes que ceux qui ont rendu de grands services à l'Humanité. (VOLTAIRE, † 1778.)

Il y a autant de vrai courage à souffrir avec constance les peines de l'âme qu'à rester ferme sous la mitraille d'une batterie. (NAPOLÉON Ier, † 1818.)

Il est d'autres chemins qu' nous menent à la gloire.
Que ces ruisseaux de sang qui souillent notre histoire...
(Alph. PROOST, 1871.)

Ce sont encore les pacifistes qui, lorsque la guerre sévit, exposent le plus courageusement leur tête. (J. SIMON, † 1896.)

Nous admirons le guerrier qui tombe frappé d'une balle...; mais il y a aussi les invalides de la Science...
(W. OSTWALD, vers 1900.)

L'amour de la vérité n'est-il pas toute une morale?
L'homme n'est pas moins grand quand il donne sa vie pour conquérir la vérité que quand il la risque pour subjuguer une province.
(Henri POINCARÉ, † 1912.)

Le soldat n'est pas un martyr, car il meurt, les armes à la main. (Card. MERCIER, Noël 1914.)

Comme il n'y a pas de rôle plus glorieux que d'être apôtre de la Vérité, ne serait-il pas aussi beau de mourir pour la Religion ou même de vivre pour la Science, l'honneur de l'esprit humain, que de tomber les armes à la main?

Bienheureux les pacifiques, ils seront appelés les enfants de Dieu. (J.-C. — S. MATTH. V, 9.)

....

Les gens de guerre commettent de grands excès contre Dieu... Ce sont des loups plutôt que des hommes...
(ST-JEAN-CHRYSOSTOME, † 407, Homel. LXI, *in Matt.*)

Le temps n'est plus d'ainsi conquester les royaulmes avec dommaige de son prochain frere: cette imitation des anciens... est contraire à la profession de l'evangile.
(RABELAIS, † 1553.)

Dieu n'aime pas la guerre et préfère les pacifiques aux guerriers. (BOSSUET, † 1704.)

La guerre est un fléau et un crime qui comprend tous les fléaux et tous les crimes. (VOLTAIRE, † 1778.)

Trop longtemps ont grondé les foudres de la guerre...
(Jacques DELILLE, 1803.)

Combien de « Te Deum » ont été chantés pour des victoires que Dieu maudissait du haut du ciel! (KETTELER, 68.)

Si tuer est un crime, tuer beaucoup ne peut être une circonstance atténuante; si voler est une honte, envahir ne saurait être une gloire. Ah! proclamons ces vérités absolues, déshonorons la guerre! (Victor HUGO, † 1885.)

La guerre, même pour le vainqueur, est un affreux malheur, et les résultats ne peuvent être une consolation pour le sang versé. (CH. HERMITE, 1888.)

L'assassinat et le vol à main armée sont moins méprisés en gros qu'en détail, parce que, perpetrés au nom d'une nation, ils satisfont la vanité des survivants victorieux.
(A. COUNSON, 1913.)

* *

Mon ami, ne demeurez-vous pas de l'autre côté de l'eau?...
Alors je vous tue, et cela est juste! (B. PASCAL, † 1662.)

Les conquérants sont des hommes qui forcent les hommes à s'entretuer sans se haïr. (BOSSUET, † 1704.)

J'aime mieux ma famille que moi-même, j'aime mieux ma patrie que ma famille, mais j'aime encore mieux le genre humain que ma patrie. (FÉNELON, † 1715.)

Celui-ci, je le supprime Et m'en vais le cœur serein,
Puisqu'il a commis le crime De naitre à droite du Rhin.
(Victor HUGO, 1865.)

L'amour s'arrête-t-il où s'arrêtent vos pas ?... Déchirez ces drapeaux. L'égoïsme et la haine ont seuls une patrie : la fraternité n'en a pas ! (LAMARTINE, † 1869.)

L'idée de Patrie, c'est-à-dire l'obligation où l'on est de vivre sur un coin de terre marqué en rouge sur la carte, et de détester les autres coins en vert, m'a paru toujours étroite, bornée et d'une stupidité féroce. Je suis le frère en Dieu de tout ce qui vit... (G. FLAUBERT [† 1880], *Correspondance*.)

Je tiens de ma patrie un cœur qui la déborde, et plus je suis Français, plus je me sens humain.
(SULLY-PRUDHOMME, † 1908.)

Le seul idéal digne d'un homme est de se survivre à soi-même dans une œuvre de commune pérennité. La vie individuelle est courte et sèche comme une branche morte si elle ne reçoit pas la sève de cet arbre magnifique, florissant et verdoyant, porteur d'ombrage et porteur de fruits depuis des siècles et pour des siècles, l'*Humanité*. Vivons donc de cette vie glorieuse et reposons-nous à cette ombre auguste. Quand l'heure de la mort sonne, celui qui a aimé l'*Humanité* ne meurt pas tout entier.
(A part la substitution de *Humanité* à *patrie*, Gabriel HANOTAUX, 10, 24. XII. 1910.)

La haine rapetisse. Même de peuple à peuple la haine est néfaste et ce n'est pas elle qui fait les vrais héros. (Henri POINCARÉ, 26. VI. [† 17. VII.] 1912.)

Universalistes, humanitaristes, ... , la Grande Internationale de l'avenir, c'est l'Église catholique, ... , patrie universelle, mais patrie des âmes purifiées.
(Mgr BAUNARD, 1913.)

* *

Le sage doit plutot chercher à vider les différends par la discussion que par les armes. (TÉRENCE, † — 159.)

On ne lave pas le sang avec du sang, mais avec de l'eau.
(SHAKESPEARE, † 1616.)

Il n'y a que deux puissances au monde, le sabre et l'esprit : à la longue, le sabre est toujours vaincu par l'esprit.
(NAPOLÉON Ier, † 1821.)

Le son du tambour dissipe les pensées : c'est par cela même que cet instrument est éminemment militaire.
(JOUBERT.)

La Science et la paix triompheront tôt ou tard de l'ignorance et de la guerre. (PASTEUR, † 1895.)

Les traités secrets ? — *Le premier des bienfaits pour l'homme, c'est la lumière. Le génie français, fait de sincérité, n'aime pas le mystère...* (G. HANOTAUX, 25. II. 1911.)

On raisonne mal, les poings tendus. Le bruit ne fait pas de bien, le bien ne fait pas de bruit. (G. H., 11. III. 11.)

* *

Rien n'est plus important que de préserver l'Europe du danger de la guerre; aussi, tout ce qui est fait dans ce but doit être considéré comme une œuvre de salut public.
(LÉON XIII, 11. II. 1889.)

L'organisation des grandes armées permanentes n'est autre chose qu'un nouveau genre d'esclavage et le châtiment mérité de l'insolence de notre temps. (Card. DECHAMPS.)

Les vrais patriotes sont ceux qui ne veulent pas exposer la patrie aux hasards de sinistres guerres. (RICHET.)

Refréner les instincts belliqueux, écarter les dangers de la guerre et même supprimer les soucis de ce qu'on a coutume d'appeler la paix armée, c'est une tache très noble.
(PIE X, 11. VII. 1911.)

Ce ne sont pas les lauriers de la guerre, le bien-être, la puissance et le prestige qui assurent, en dernier ressort, la destinée et l'avenir d'un peuple : c'est seule la force morale qui réside en lui. (Empereur GUILLAUME II, 5. II. 1913.)

Tous les pays du monde feraient mieux de jeter à la mer l'argent dépensé pour les armées, que de créer des instruments pour massacrer les gens.
(Lloyd GEORGE, avant 1914.)

Il n'est pas vrai que la patrie soit un dieu Moloch...
(Card. MERCIER, Noël 1914.)

Tout obus fabriqué, c'est un homme sauvé. (THOMAS.)

Que toute la fleur d'un pays s'en aille au royaume des morts, c'est quelque chose qui révolte.
(Ray NYST, 4. XI. 1917.)

Il est absurde que pour faire vivre une partie de l'humanité, il faille anéantir l'autre. (X..., 23. II. 1918.)

La terrible oppression militaire fait expier à l'Humanité, entre autres choses, le chauvinisme et le désordre payens de la vie internationale : *natio nationi lupus*.

* *

Faut-il que le monde civilisé se transforme en cimetière ? Emportée par un vent de générale folie, l'Europe naguère si florissante et si glorieuse court-elle à l'abîme ? Veut-elle continuer à se porter des coups à elle-même et finir par se suicider ?... Il faut qu'une entente équitable de tous les peuples leur fasse décréter un désarmement simultané..., que les armées soient remplacées par l'institution de tribunaux d'arbitrages présidés par une Cour suprême, la Cour de la Paix. Il faudra chercher à mettre les intérêts particularistes d'accord avec la prospérité générale de la grande Société humaine. (BENOIT XV, 1. VIII. 1917.)

Prolonger la guerre d'un seul jour sans utilité, serait commettre le plus grand crime qu'ait jamais enregistré l'Histoire. (P. PAINLEVÉ, 18. IX. 1917.)

Que la constitution du Monde de demain repose, non plus sur la force des armes, mais sur la puissance morale du Droit, sur la prédominance de la Justice et de l'égalité internationale. (Empereur CHARLES, 21. IX. 1917.)

... Il n'y a qu'une seule issue à cette impasse : le désarmement international, total et universel. (Comte CZERNIN, 10. X. 1917.)

Le véritable ennemi est l'esprit belliqueux... Il n'y aura pour le monde ni paix ni liberté tant que cet esprit ne sera pas détruit. (Lloyd GEORGE, 22. X. 1917.)

Quousque tandem ? — Nous sommes devant la perspective d'une guerre illimitée. (CLÉMENCEAU, début de XI. 1917.)

La paix doit venir, parce que le sentiment général grandit que la guerre a trop duré.
(Lord LANSDOWNE, fin XI. 1917.)

Je suis entièrement sympathique à toute idée qui rendra les guerres dans l'avenir improbables et impossibles.
(Comte von HERTLING, début de 1918.)

Nous voulons une paix juste et durable,... et la limitation des armements. (PICHON, 12. I. 1918.)

Il ne sera tenu compte d'aucun résultat militaire...
(WILSON, 12. II. 1918.)

Que le sabre cède la place au flambeau de la Science !

PRÉFACE

AU TOME PREMIER

---

*Ce travail a pour objet essentiel l'étude de l'un des phénomènes physiques les plus remarquables, l'*azéotropisme, *propriété des « mélanges à ébullition isotherme sous pression constante » (1) (autrement dit, isobare à température invariable).*

Les chimistes et physiciens ont porté à la tension de vapeur des systèmes liquides un intérêt qui s'est accrû singulièrement depuis le milieu du XIXe siècle (2) et qui n'est pas près de s'affaiblir; le problème, en effet, est bien loin d'être résolu, même dans le cas le plus simple de deux substances. A ce sujet, il est assez piquant de constater, qu'entre théoriciens les mieux accrédités, il y a désaccord complet quant à un point important de la question de l'azeotropisme, à savoir le plus grand nombre d'extrémés (3) que peut avoir la courbe de la température d'ébullition d'un système binaire (4).

Il est impossible de traiter notre sujet (qui peut être considéré comme un chapitre de la

---

(1) WADE *et* MERRIMAN *remplacent (1911) judicieusement cette encombrante expression par* « azéotropic mixtures » *(cf.* hylotropique *d'*OSTWALD). *A l'Université de Bruxelles, pour désigner un mélange azéotropique à deux constituants, on dit mélange binaire (tout court). A nos yeux, il faut et il suffit que le système comporte 2 substances pour être binaire! Si* CHAVANNE, TIMMERMANS *et* WUYTS *(mais ce dernier n'a rien écrit sur la question) éprouvent le besoin d'employer le mot binaire dans ce sens, c'est bien qu'ils trouvent la périphrase encombrante et qu'il convient d'utiliser un vocable unique; c'est aussi qu'ils préferent l'emploi abusif d'un mot à l'adoption d'un néologisme. Quant à nous, c'est très volontiers que nous suivrons la terminologie des auteurs anglais; souvent les faits importants permettent d'heureuses innovations de langage. — La propriété correspondante pour l'état solide étant celle des mélanges dits* eutectiques *(vocable dû à* GUTHRIE), *le terme* euzéistique *eût pu être utilisé, mais nous lui préférons* azéotropique.

(2) *Des renseignements historiques sont donnés dans des notes, à mesure de l'exposé. Inutile de dire que nous n'avons pas visé à être complet; cela eût amené un encombrement quasi-impénétrable. Comme le dit fort bien* ZAWIDZKI, *faire d'une manière détaillée l'histoire du développement de nos connaissances sur la tension de vapeur des mélanges, reviendrait à parler à peu près de tout ce qui est connu. — Voir* LINEBARGER [347, *p. 618/29*].

(3) *Conformément à la* Grande Encyclopédie Larousse, *on dit :* minimer *pour « rendre minimum », d'où* minimé *au lieu de « minimum ». Par analogie, nous avons introduit, depuis 1911, dans nos Ouvrages et dans l'*Encyclopédie des Sciences mathématiques (✝ J. MOLK), *le terme* extrémer *en place de « rendre extremum » (ce dernier mot fut utilisé, par* P. DU BOIS-REYMOND, *dès 1876, pour « maximum ou minimum »).* Extrémant *signifie donc « qui extrême » ou « donne un extrémé » et non « qui atteint un extrémé » (le* Larousse *se trompe en ce qui concerne « minimant »). Cette terminologie, qui est très commode en mathématiques pures (notamment dans le subtil langage du calcul des variations moderne), fut immédiatement adoptée par des savants éminents. Cf. notre Note,* Interm. Math. *21 (1914), mai, p. 105/6. Ne voyant guère d'inconvénient à généraliser son emploi, nous nous permettons de l'utiliser dans ce travail. — En passant, rappelons que le mot* minimité *(auquel correspondrait* maximité), *signifiant aujourd'hui « qualité de ce qui est minime », fut employé au XVIIIe siècle, notamment dans l'*Encyclopédie *de Diderot, dans le sens, soit d'existence de minimé, soit de qualité de ce qui comporte un minimé. On peut regretter l'évolution du sens de ce vocable.*

(4) *Pour* VAN DER WAALS, KOHNSTAMM *(son élève),* KUENEN, *il y aurait unicité. Pour* BANCROFT, DUHEM, NERNST, OSTWALD, *la pluralité de ces extrémés serait possible.* OSTWALD *en admet 0,1 ou 3, les autres 0,1 ou 2 (ce dernier nombre, conformément à une constatation expérimentale de* CAUBET). *Quant à* BAKHUYS ROOZEBOOM *et à* S. YOUNG, *ils adoptent une position intermédiaire assez commode.*

tonométrie) sans parler un peu d'autres questions connexes, et nous serons bien obligé de marcher parfois dans les plates-bandes à droite et à gauche. Pour exprimer l'état moléculaire ainsi que l'influence mutuelle des constituants d'un mélange liquide, les tensions de vapeur partielles sont très utiles et il n'est pas douteux (Gall, Lewis, Nernst *et* Rosanov *y insistent avec raison*) *que, dans la physico-chimie de l'avenir, elles joueront un rôle de plus en plus considérable. Nous ne pouvions donc les passer sous silence.*

Il n'y a pas très longtemps qu'on sait combien est délicate l'interprétation chimique de l'allure thermométrique de la distillation d'un système imparfaitement connu. On avait bien constaté, dès 1850, que la fixité du point d'ébullition n'est pas, à elle seule, une condition suffisante de pureté d'une substance; mais beaucoup de chimistes, notamment les partisans de la fameuse « théorie des hydrates », crurent encore longtemps que tout mélange azéotropique serait un vrai composé, c'est-à-dire un *individu chimique. Sans tomber dans l'exagération, on peut affirmer que les anciennes conceptions sur la distillation fractionnée ont causé un tort énorme à la chimie, surtout à la partie organique. Quelques méprises salutaires, dues à la méconnaissance de l'azéotropisme* [1], *furent nécessaires pour attirer vigoureusement l'attention des chercheurs sur l'importance du phénomène.*

Des théoriciens distingués, tels que Gibbs *(l'initiateur de la théorie des mélanges par le potentiel thermodynamique),* Konoválov, Duhem, van der Waals, van Laar, Vrevskij, Story *(pour le cas de* n *substances), firent l'étude analytique de la question et créèrent ainsi l'un des plus beaux chapitres de la physique mathématique, cette sublime conquête de l'esprit humain* [2]. *Mais, dans les lois qu'ils établissent, les fonctions chimiques n'interviennent pas, et ces recherches, quelque admirables qu'elles soient, ne donnent guère d'indications pratiques quant à la fréquence de l'azéotropisme, renseignement qui est évidemment capital pour les expérimentateurs.*

Récemment (il n'y a pas vingt ans) on commença de constater que les systèmes azéotropiques binaires ne sont pas rares. On n'en connaissait guère qu'une vingtaine (1899) lorsque Ryland, *sur 80 essais, en trouva non moins de 45. Le présent travail, qui en signale plus de 1050 nouveaux, observés expérimentalement, prouve qu'ils ne peuvent être tenus pour « exceptionnels ».*

Il importait donc au plus haut point d'en trouver des lois qui permissent de les prévoir. Or, associant systématiquement les diverses fonctions chimiques, simples ou mixtes, deux à deux pour les systèmes binaires, trois à trois pour les ternaires, et examinant de près les données numériques, déjà abondantes, nous nous convainquîmes qu'il est très aisé, du moins pour les mélanges binaires, de trouver des lois empiriques telles que, si l'on connait les points d'ébullition des constituants et leurs formules de structure, on puisse très souvent prédire s'il y a azéotropisme et éventuellement donner la température d'ébullition et la composition (*constantes azéotropiques*) [3].

---

[1] *Citons deux exemples entre mille : en 1900,* Vaubel *prit pour « phényldiimine » ce qui était en réalité le mélange azéotropique « phénylazoïmide »-aniline; en 1911,* Zelinskij *crut découvrir un « nouveau cyclohexène, saturé » (!?), alors qu'il eut affaire au mélange azéotropique benzène-cyclohexane!*

[2] *L'intérêt de théories analytiques ne peut échapper à personne. C'est toujours par des rapprochements entre les diverses parties de la Science que se font les plus grands progrès. Heureusement, depuis une bonne vingtaine d'années, la chimie est nettement sortie de sa période prémathématique (et les chimistes de la vieille École, savants incultes ayant horreur du moindre effort cérébral, ne se distinguent plus guère que comme curiosités de laboratoire). — Il y a plus : on entrevoit que le développement de la chimie mathématique va être l'occasion d'importants progrès des méthodes de l'Analyse. — A ceux qui, dans leur courte vue, penseraient que la liaison entre les deux sciences ne pourra se faire réellement qu'en ce qui concerne la partie « physique », nous conseillerions de lire, à titre de premières indications, par exemple certains Mémoires de l'illustre* Cayley (*cf.* Papers) *et aussi le remarquable travail de* P. Gordan *et* V. Alexeëv [Z. ph. Ch. 35 *(1900), p. 610/33; cf. 36 (1901), p. 741/3*] *sur l'application (signalée, dès 1878, par* Sylvester *et* Clifford) *de la théorie symbolique des invariants algébriques aux formules de la chimie.*

[3] *Nous n'avons trouvé nulle part, dans la littérature, seulement la moindre allusion quant à la possibilité de prédire si l'azéotropisme a lieu pour tel ou tel système de substances.*

On n'avait encore rencontré qu'une douzaine de mélanges à tension de vapeur minimée (et encore la plupart de ceux-là doivent-ils être considérés comme étant des combinaisons stables des constituants). On en trouvera ici plus d'une centaine, constatés expérimentalement et dont un bon nombre sont formés par des phénols associés à des alcools, à des aldéhydes, à des amines, à des cétones, à des éthers-sels, etc. A l'aide des lois approximatives, on pourra prévoir presque tous les autres cas et calculer grosso modo *leurs constantes azéotropiques.*

L'étude des systèmes ternaires est peu avancée. Elle est délicate et très longue, surtout expérimentalement. Toutefois nous avons pu découvrir près d'une centaine de mélanges azéotropiques, une cinquantaine environ ne contenant pas l'eau (on n'en connaissait pas encore de tel).

Mais il est rationnel de poursuivre l'examen du cas de 2 substances avant d'entreprendre celui de 3 constituants. Et la tâche qui s'imposerait, dans l'état actuel de la question, c'est, à notre avis, de pousser plus loin l'approximation des lois empiriques déjà formulées (1). *A cet effet, on déterminera, avec grande précision, les constantes de quelques systèmes convenablement choisis* (2).

Nous avons dit à quelles grossières erreurs peut conduire la méconnaissance de l'azéotropisme. Un mot maintenant de son importance pratique positive. S'il est parfois gênant, par le fait qu'il entrave, au point de rendre souvent impossibles, les opérations du fractionnement (cas du traitement scientifique du pétrole), ce phénomène a, par contre, été déjà maintes fois utilisé; notamment, pour la préparation des acides forts, du chloroforme pour usage médical, de l'alcool absolu; surtout pour séparer des substances à points d'ébullition voisins et certains isomères éthyléniques instables. — Nous signalons en outre quelques applications nouvelles, qui nous paraissent dignes d'intérêt : la purification de composés difficiles à rectifier; la détermination indirecte, à l'aide des lois empiriques, du point d'ébullition de telles substances, que l'on fait entrer dans des mélanges azéotropiques; enfin et surtout, un procédé général d'analyse fonctionnelle des liquides volatils, complément de la méthode tonométrique de RAOULT.

Cette Première Partie (3) *est en quelque sorte un* « Handbuch », *qui vise surtout à être utile aux chimistes dans la pratique du laboratoire, en réunissant les données expérimentales recueillies dans la littérature ou résultant de nos recherches personnelles.*

Elle débute (4) *par un exposé théorique élémentaire (d'une soixantaine de pages seulement), résumé sans grand appareil mathématique. Ce n'est qu'un guide, où l'on trouvera quelques lois et théorèmes représentés par leurs énoncés; les démonstrations n'étant données que dans la* Seconde Partie, *qui, elle, sera purement analytique et aura l'allure d'un* « Lehrbuch » (5).

La seconde division (partie principale) du premier tome, consiste en Tables de données sur environ 2,450 mélanges. Outre les constantes azéotropiques éventuelles, y compris la densité — donc la variation de volume — et la variation de température par mixtion des constituants, on signale, quand elle est connue, l'allure des isobares et isothermes, courbes d'ébullition ou de tensions de vapeur totale ou partielles, ainsi que d'autres circonstances utiles à

---

(1) *Il faudrait aussi en trouver encore pour certaines couples de fonctions chimiques.*

(2) *Nous poursuivons nos recherches dans cette voie et espérons pouvoir bientôt travailler avec des composés assez peu accessibles, par exemple avec des dérivés fluorés, que nous ne sommes pas parvenu à nous procurer, même en petites quantités, à cause de la guerre.*

(3) *Nous avons dû renoncer au projet primitif de publier le travail en un seul volume, devant l'impossibilité où nous nous sommes trouvé (en partie à cause des événements) de nous procurer à temps des écrits indispensables, par exemple le tome IV du* Traité élémentaire de mécanique chimique *de* DUHEM.

(4) *Voir la Table des matières.*

(5) *Actuellement (février 1918) encore en préparation (certaines difficultés relatives aux systèmes ternaires et nres nous ayant fort retardé), cette étude, d'un caractère très abstrait, sera faite en majeure partie sous un jour assez nouveau. Elle passera bientôt sous presse.*



connaître. Ces indications sont le plus possible données chronologiquement, de sorte que chaque système a son histoire présentée sous forme synoptique. — Les renseignements sont fort disséminés dans la littérature et si l'on ne s'attachait qu'aux travaux dont le titre annonce notre sujet, la plupart des matériaux seraient omis; de là provient l'extrême difficulté d'être à peu près complet : il faudrait parcourir tout ce qui a été écrit au moins sur les sciences physiques et chimiques (1). *— Il y a trois Tables, deux pour les systèmes binaires à tension de vapeur maximée ou minimée et une pour les systèmes ternaires* (2). *Elles sont dressées de façon à pouvoir être consultées aisément, chacune étant subdivisée en listes qui, procédant par fonctions chimiques, sont classées par ordre alphabétique de ces fonctions et numérotées (de 1 à 450). — Dans chacune des listes, les systèmes se suivent par ordre de volatilité décroissante des constituants. Les mélanges aussi sont numérotés. Dans l'exposé théorique, on renvoie donc très commodément à la Table. Après chaque liste, nous indiquons les systèmes de substances, suffisamment abordables, qu'il conviendrait de soumettre à l'expérimentation, et nous signalons ceux dont l'azéotropisme doit, selon nous, être tenu pour à peu près certain (il y en a 2,650).*

En ce qui concerne nos déterminations, bannissant la description de détails opératoires qui eussent encombré en dehors de proportions avec leur utilité (3), *nous ne publions en général que les résultats et leur degré de netteté. Certaines de nos mesures sont douteuses ou grossièrement approximatives et devraient être vérifiées, les quantités de la plupart des substances dont nous disposâmes pendant la guerre ayant été malheureusement beaucoup trop petites. C'est avec insistance que nous sollicitons l'indulgence du lecteur* (4). *— Les tensions de vapeur offrant un intérêt pratique moins direct que les points d'ébullition, nos distillations ont été conduites presque toujours sous pression constante. Elles n'ont porté, à part quelques exceptions, que sur des liquides bouillant entre 10° et 250° environ. Le domaine à explorer était déjà suffisamment vaste! Au-dessous de 10° il faut des précautions spéciales qui ralentissent les manipulations; au-dessus de 250°, les indications des thermomètres* (5) *sont déjà plus aléatoires et surtout l'azéotropisme devient moins net et plus rare. Néanmoins il y aurait lieu de combler ces lacunes. — Il faudrait aussi, pour les diverses fonctions, opérer sous différentes pressions, de manière à déterminer l'influence de la nature chimique sur la variation des constantes azéotropiques. Pour les substances qui, à l'ébullition sous 1 atmosphère, se décomposent (cas de l'acide pyruvique, du sulfate d'éthyle, etc.) et pour les systèmes réactifs, il y aurait lieu d'opérer sous pression suffisamment réduite. Dans un certain nombre de cas on parvient, l'action chimique étant assez lente, à constater l'azéotropisme, voire même à isoler*

---

(1) *Plusieurs auteurs* [*notamment* PETTIT (*1901*), EBERSOLE (*1901*), YOUNG (*1903*)] *ont publié de petites listes de systèmes azéotropiques, mais elles sont devenues étrangement insuffisantes! L'excellent Ouvrage de* KUENEN (*1906*) *donne une liste assez complète (pour l'époque), indiquant s'il y a azéotropisme ou non et si l'isotherme est concave ou convexe; cette Table, bien que contenant quelques erreurs, nous a été utile. — Merci beaucoup à M. G. Bredig (Karlsruhe) qui nous signale (mars 1918) l'important travail de compilation de* C. VON RECHENBERG (*1910*). *Cet ouvrage nous avait échappé.*

(2) *Il y a aussi une Table des systèmes quaternaires, mais avec bien peu d'indications.*

(3) *A notre humble avis, la littérature chimique (en général bien différente en cela de la littérature mathématique) est malheureusement encombrée par une foule de détails minuscules dont la prolixité constitue un fatras inutilement coûteux, et nuisible au progrès de la science. Les auteurs ne devraient publier que l'essentiel. Les procédés dilatoires ne sont tolérables que dans les romans-feuilletons, payés à la ligne, mais non dans les travaux scientifiques, où il convient de n'employer que des formules brèves, réunies par des explications hâtives. Évidemment, il ne faut pas exagérer la concision.*

(4) *La rage payenne de destruction qui sévit depuis trois ans et demi sur l'humanité, absorbe toutes les richesses et il ne reste, hélas! presque rien pour les travaux scientifiques, mis à l'arrière-plan. Et cela, au XXe siècle!*

(5) *Nous avons utilisé des thermomètres Baudin, sur lesquels on parvient à lire le $^1/_{50}$ de degré. Comme appareil de fractionnement, nous nous sommes servi de colonnes de Young (à plus ou moins de sections, suivant la volatilité des mélanges) ou de Vigreux (plus ou moins longues, selon les cas).*

le mélange dans un état de pureté satisfaisante (1); *mais les données ainsi obtenues ne peuvent être qu'approximatives et cette manière d'opérer n'est pas scientifique.*

Après les Tables on trouvera, procédant par ordre alphabétique des fonctions chimiques, une liste d'environ 1,500 substances distillables sous la pression ordinaire et groupées, pour chaque fonction, par ordre de volatilité décroissante. Outre le point d'ébullition, on indique, lorsqu'elles sont connues avec suffisamment de précision, la température de fusion, la densité (2) *et les constantes critiques. Enfin, pour chaque corps, lorsqu'il y a lieu, on donne, par ordre de grandeur croissante, la série des numéros qu'ont dans les Tables tous les systèmes dont la substance est un des constituants. — Vient ensuite une liste alphabétique des 360 éléments des systèmes étudiés ; on n'y renseigne que le point d'ébullition.*

La troisième et dernière grande division de cette Première Partie *consiste en une inévitable* B i b l i o g r a p h i e, *qui servira pour les deux tomes et qui contient trois listes :*

A. *La première, procédant par ordre* a l p h a b é t i q u e *des noms d'auteurs, donne, avec le plus de précision possible, les titres* (3) *des 760 travaux et éventuellement des recueils (séries, tomes, années, pages) où ils sont publiés. Les écrits sont numérotés par ordre et pour chacun d'eux on indique d'abord les passages (pages et lignes) de la première division où l'on renvoie, par le numéro, à cette liste bibliographique ; ensuite on donne, par ordre de grandeur croissante, les numéros des systèmes étudiés ;*

B. *Dans la seconde liste, qui est fort abrégée, le classement des travaux est* c h r o n o l o g i q u e ;

C. *La troisième liste réunit alphabétiquement les titres des 118* r e c u e i l s *cités et indique les tomes ainsi que les numéros des articles y insérés.*

Enfin, on a dressé une petite s t a t i s t i q u e, *toujours instructive, bien qu'il ne faille pas l'interpréter à la légère.*

Nous avons dit pourquoi les renseignements bibliographiques sont sans doute incomplets (4). *Nous serions vivement reconnaissant à quiconque voudrait bien nous faire connaître, soit pour la Bibliographie, soit pour les Tables, des corrections, des lacunes ou des compléments nouveaux (publiés)* (5) ; *et comme cet appel est fait exclusivement dans l'intérêt de la Science, nous osons croire qu'il sera entendu.*

Après des A d d i t i o n s, *on réunit, en* A p p e n d i c e, *en même temps que les renseignements historiques y relatifs, quelques observations faites, depuis janvier 1909, au sujet de réactions chimiques intéressantes, notamment relatives à la fixation de phénols, d'alcools, de mercaptans sur des hydrocarbures oléfiniques* (6), *et qui conduisent à une* i m p o r t a n t e m é t h o d e d e s y n t h è s e *de phénols, d'oxydes tertiaires et de sulfures. On donne aussi quelques indications, bibliographiques et originales, sur des substances assez rares, préparées par nous à l'état de grande pureté (cyclohexène, cyclohexadiènes, diallyle, diméthylallène α α, isoprène, etc.).*

---

(1) *D'autres fois, la réaction est trop rapide. On trouvera peut-être, dans nos indications à ce sujet, quelques résultats inédits. Mais nous n'avons pas toujours dressé la bibliographie ni approfondi l'étude chimique des systèmes réactifs, question trop étrangère à notre programme.*

(2) *Nous avons déterminé un assez grand nombre de densités, de températures d'ébullition et de fusion, qui n'étaient pas connues ou qui ne l'étaient que grossièrement.*

(3) *Comme dans nos autres travaux, nous avons tâché d'écrire le russe conformément à la décision prise par la* Commission internationale de bibliographie. *La transcription des lettres russes a donc lieu suivant l'orthographe tchèque, adoptée aussi par d'importantes publications, par exemple par l'*Encyclopédie des sciences mathématiques pures et appliquées.

(4) *Nous avons toutefois mis un soin tout particulier dans la recherche des écrits peu accessibles. — Noter qu'il n'y a pas lieu de négliger les unités qui paraissent insignifiantes : l'histoire exige que le relevé soit complet.*

(5) *A tout lecteur qui, à* c e t e f f e t, *nous en fera la demande, nous enverrons volontiers, tant que ce sera possible, des feuillets détachés du présent ouvrage.*

(6) *Ce sujet se rattache (mais assez indirectement, il est vrai) à la question de l'azéotropisme, puisque dans le cas de température d'ébullition maximée il y a, souvent sinon toujours,* a d d i t i o n *(plus ou moins labile) des constituants du système.*



Nos travaux commencèrent, l'année académique 1908-1909, à l'Université de Bruxelles* (1). *Ultérieurement, nous poursuivîmes nos recherches, dans notre petit laboratoire privé. Pendant le second semestre de 1916, grâce à :

> *MM.* ERN. SOLVAY, *Haut Protecteur de la Science,*
> P. HÉGER, *Président du Conseil d'Administration,*

le laboratoire de Chimie générale, complètement inoccupé depuis deux ans, fut mis aimablement à notre disposition. Qu'il nous soit permis de réitérer ici nos plus vifs remercîments pour cette intelligente hospitalité (2).

Maurice ***LECAT.***

Watermael-Bruxelles, le 15 avril 1918.

---

(1) *C'est au cours de la préparation de notre* ***dissertation*** *doctorale (dont le sujet, tout différent, nous fut suggéré par le professeur — ce dont nous le remercions sincèrement) que nous fûmes amené incidemment, en 1909, à commencer ce travail physico-chimique.*

(2) *Un mot encore, au sujet de la publication de cet Ouvrage. Notre intention primitive avait été de faire connaître le résumé de nos recherches en une série de Notes, dans des périodiques; mais la chose étant devenue malaisée, à cause des événements, nous y avons renoncé. — Peut-être la sinistre folie qu'est la guerre (cataclysme qui a fauché 8 millions de vies humaines, a fait plus de 7 millions de mutilés* (●), *coûte plus de 6,000 francs par seconde* (*) *et que la haine prolonge, sous prétexte d'antimilitarisme!) trouvera-t-elle quelques exaltés partisans opinant que cet écrit aurait dû rester languir dans l'obscurité, captif dans notre portefeuille, jusqu'à ... la conclusion de la Paix! Nous répondrions d'abord qu'au moment où nous mîmes sous presse cet Ouvrage, et jusque tout récemment encore, notre état physiologique (résultant de l'atroce froid humide du laboratoire)* [*cf.* Appendice, *note* (1)] *ne nous permettait guère d'espérer voir la fin du cauchemar, et l'avenir était terriblement sombre! Ensuite, il y a une chose indéniable : celui qui est vraiment épris de la Science en fera avec une ardeur non moindre sous l'occupation étrangère, si dure soit-elle* (†). *Et puis nous avons connaissance de ce que deux physico-chimistes d'un pays voisin traitent la même question que nous et que la publication de leurs résultats est imminente! Enfin, la Science n'est-elle pas neutre et internationale? L'épigraphe, qui devrait briller sur le fronton de toutes les Universités* (★) *et Académies* (*) *de l'Univers, réfute les mesquines allégations des surmilitaristes. Le chauvinisme, bien que tenace, n'est pas éternel, et nous espérons qu'un avenir plus ou moins proche (il n'importe guère, d'ailleurs, que nous en soyons témoin) nous rendra justice.*

(●) « Combattre, c'est vivre. L'armée, c'est le mal qui fait le bien; la guerre, c'est un agent de vie et de régénération, c'est un fléau bienfaisant. » [A. BRIALMONT, *L'Éloge de la Guerre*, 1849] !! — « Les guerres entretiennent la santé des peuples. » [HÉGEL] !! — A notre humble avis, les guerres opèrent une sélection à rebours : au dieu Mars, il faut les plus beaux hommes! La famine prépare des peuples de tuberculeux!

(*) Avant la guerre, l'argent faisait défaut, dans des Académies, pour l'impression des Mémoires couronnés!

(† ★) **Dans quelques exemplaires de ce livre, par suite d'une déplorable aberration d'esprit causée par de faux renseignements, nous avons émis, à cette place, sur des professeurs d'université (Liége seule était visée, mais Gand et Bruxelles pouvaient aussi se voir atteintes) des jugements erronés, que nous regrettons vivement et que nous rétractons de la manière la plus complète.** [*Décembre 1918.*]

☛ *N. B.* — Consulter la liste des **abréviations**, p. 66. Voir aussi p. 217.

A la suite d'un écrit nous parvenant le 15 avril au matin (deux heures avant le tirage de cette préface), et par esprit de conciliation, nous prions instamment le lecteur de considérer comme inexistentes *les deux notes figurant aux pages 269 70 et 316, bien que les* faits *y soient rapportés* presque tous *avec preuves écrites et pas un seul sans la plus rigoureuse exactitude.*

PREMIÈRE DIVISION

CONSIDÉRATIONS ÉLÉMENTAIRES
SUR LA
TENSION DE VAPEUR DES MÉLANGES LIQUIDES
ET SUR
L'AZÉOTROPISME (1)

1. Définitions. Objet de cette étude. — Un *système* de liquides est tout ensemble formé par plusieurs liquides, abstraction faite des proportions des *constituants*. Un *mélange* de liquides est un système homogène dont les constituants ont des proportions déterminées.

Le rapport du poids m_i d'un constituant i au poids Σm_ε du mélange est la *concentration* x_i de i dans le mélange. Si l'on prend les nombres relatifs des molécules, on obtient la *concentration moléculaire*, donnée par l'expression

$$\frac{m_i}{M_i} : \sum_{\epsilon=1} \frac{m_\varepsilon}{M_\varepsilon}$$

pour le constituant i de poids moléculaire M_i. Souvent les conc. (2) se comptent en %, 100 représentant le poids total (3). En vue de simplifier le langage, dans le cas d'un système binaire, on conviendra d'appeler *concentration* (4) *du mélange* la conc. d'un constituant déterminé (par exemple du moins volatil).

Une propriété fondamentale des systèmes liquides est que, par élévation de la température ou par dépression, ils émettent une vapeur mixte dont la conc. diffère en général de celle du liquide. Inversement, un mélange de vapeurs se condense, par abaissement de temp. (5) ou par compression, en un mélange liquide dont la conc. diffère en général de celle de la vapeur. Il y a toutefois des exceptions, *où les deux phases ont la même conc.*; et c'est ce phénomène, généralement peu connu, qui fait l'objet essentiel de notre étude.

2. Lois de l'ébullition des systèmes hétérogènes. Systèmes pseudo-azéotropiques. — a) LOIS DE GAY-LUSSAC-REGNAULT. — *Lorsque des liquides, dont il n'y en a pas deux miscibles entre eux*

(1) La théorie approfondie est réservée au tome II.

(2) Nous écrirons *conc.* pour *concentration*, ce mot se présentant à chaque instant.

(3) Il convient d'éviter les quantités infiniment grandes, qui se présenteraient si l'on prenait le rapport entre les poids des substances.

(4) Mieux que « composition », qui éveillerait une idée chimique.

(5) Nous écrirons *temp.* pour *température.*

(même partiellement) *sont distillés ensemble, la tension de vapeur* (c'est-à-dire la tension d'équilibre entre les deux phases), P, *du système égale la somme,* Σp_i, *des tensions de vapeur des constituants bouillant isolément à la même température.*

Gay-Lussac [1] [*179/80*] fit connaître cette loi dès 1832 et Regnault [*494*], opérant (en 1862) sur les systèmes [CS^2, eau] (1635) [2], [CCl^4, eau] (1263), [benzène, eau] (1700), reconnut qu'elle se trouve confirmée à peu près dans la même mesure que l'est la loi correspondante de Dalton [3] pour les mélanges de gaz.

Le point d'ébullition, ϵ, *du système* (temp. à laquelle la somme des tv. [4] des substances égale la pression extérieure) *est plus bas que ceux des constituants. Outre la pression* P *de la vapeur mixte, sa concentration et* ϵ *ne dépendent pas des proportions des couches liquides et demeurent invariables tant qu'il reste à distiller si peu que ce soit de chacun des constituants.* En général, *les poids des constituants dans la vapeur mixte sont entre eux comme les produits* $D_6\, p_6$ *des densités de vapeur des substances par leurs tensions de vapeur* [5];

b) Si les constituants du système hétérogène sont, à la température d'ébullition, partiellement miscibles [auquel cas on a affaire à deux solutions saturées [6]], *la tension de la vapeur mixte est encore indépendante* [7] *de la concentration du système, mais elle est inférieure à la somme des tensions de vapeur des constituants et supérieure à chacune de celles-ci :*

$$P < \Sigma p_6 \quad , \qquad P > p_6 \qquad (\epsilon = 1,\ 2, \ldots);$$

en outre, elle se trouve plus voisine de la substance la plus volatile. — Le point d'ébullition ϵ *est plus élevé que s'il n'y avait pas du tout miscibilité, mais il est encore plus bas que celui de chaque constituant. — La conc. de la vapeur mixte diffère d'autant moins de celle calculée dans le cas d'insolubilité complète, que la solubilité mutuelle est moindre.*

Ces lois expérimentales [8] se démontrent par la thermodynamique [9].

Signalons encore que : *la tension de vapeur est la même que pour les deux solutions saturées, bien que leurs concentrations diffèrent.* Cette loi, démontrée par Konoválov [*271*; cf. Ostwald, *429*, p. 643/6], devient évidente si l'on place les deux couches liquides dans un tube annulaire. Une objection de Cantor [*69*] a été réfutée par Zawidzki [*726*, p. 158], qui conteste la nécessité d'une certaine condition établie erronément par Cantor [cf. n° 22].

Nous qualifierons de *pseudo-azéotropique* tout système de liquides non parfaitement miscibles à l'ébullition et qui bout à temp. constante sous pression invariable. Cette notion peut être relative à la pression (ou à la temp.).

---

(1) Les nombres en italiques et entre crochets renvoyent à la Bibliographie (liste 1).

(2) Les nombres entre parenthèses renvoyent à la Table des données expérimentales.

(3) *Histor.* — Conduit par des questions météorologiques, J. Dalton fut amené (dès 1803) à trouver sa loi, dont s'inspira Gay-Luvsac [*l. c.*]. — Magnus [*354/8*], Regnault [*l. c.*], Pierre et Puchot [*451*], Konoválov [*271*] confirment expérimentalement la loi de Gay-Lussac et développent ses conséquences. Elle est généralisée ensuite par Gibbs [*189*], Duhem [*138*], Konoválov [*271*], Margules [*370*], Ostwald [*429*, p. 645; *426*] *et alii.* Cf. encore Kundt [*305/7*].

(4) Nous écrirons tv. pour tension de vapeur, cette expression revenant à tout instant.

(5) Naumann l'indique, dès 1879, pour les systèmes binaires. Cf., à ce sujet, Vrevskij [*651*], Mariller [*383*].

(6) On sait que seules les quantités relatives des deux phases liquides et non leurs conc., dépendent de la conc. du système.

(7) Cf. Ostwald [*426*].

(8) Konoválov, qui, dans un remarquable travail [*271*], étudia avec précision notamment le cas de deux solutions saturées, soumit à l'expérience le système [eau, alcool isobutylique] (531). Lehfeldt [*333/7*] considéra [eau, aniline] (949), [eau, phénol] (1718). Comme autres exemples de miscibilité imparfaite, bornons-nous à citer ici les systèmes (L.) : [trichloréthylène, ac. formique] (26), [benzène, ac. formique] (116), [aldéhyde butylique, eau] (876), [eau, diéthylcétone] (1062) — Nos résultats nouveaux n'ayant, pour la plupart, pas fait l'objet de publication spéciale, nous croyons utile de les marquer de notre initiale. — Regnault [*494*, p. 724] n'a étudié que le système [éther, eau] (1708) et il a constaté que la tv. mixte diffère peu de celle de l'éther pur. Nous reviendrons sur ce point [n° 22].

(9) Cf. par exemple. Duhem [*136*] et le tome II du présent ouvrage.

Le cas de miscibilité partielle, le plus compliqué, renferme, comme cas particuliers extrêmes, ceux de solubilités nulle et parfaite; celui-ci est pratiquement le plus important, étant de loin le plus fréquent. Dans l'étude analytique (tome II), ces cas spéciaux se déduisent du cas général. Ici, nous avons principalement en vue l'étude des mélanges homogènes à l'ébullition. Nous reviendrons [nos 21/2] toutefois sur la miscibilité partielle, pour donner un aperçu des principales circonstances qui peuvent l'accompagner.

3. Tension de vapeur des mélanges binaires homogénes. Isothermes rectilignes. — Considérons donc le troisième cas, où il s'agit de couples de liquides qui se mêlent parfaitement (c'est-à-dire en proportions quelconques) ou de systèmes hétérogènes pris au-dessus de leur T. C. D. (temp. critique de dissolution); autrement dit, de solutions non saturées de liquides. On n'a qu'une phase liquide de deux constituants volatils, la conc. étant variable. Dans ce cas, la tv. mixte n'est plus indépendante de la conc. du système; l'isotherme (1), ligne (P, x) pour une temp. déterminée, n'est donc pas une horizontale.

D'après D. Berthelot (2), la tv. mixte dépend des valeurs relatives des attractions mutuelles a_1 et a_2 des molécules semblables et de l'attraction mutuelle a_{12} des molécules différentes. Lorsque a_{12} est suffisamment petit, le système peut être hétérogène [cf. no 22]; si elle ne dépasse guère la valeur qui suffit à la miscibilité parfaite, cas du système [alcool P, eau] (528), P pourrait dépasser p_1 et p_2; au contraire, lorsque cette attraction est relativement grande, cas du système [eau, ac. formique] (2040), P peut leur être inférieure.

Il convient ici de considérer d'abord le cas où P satisfait à la relation la plus simple (3), l'isotherme étant rectiligne. D'après Guthrie [*205*] (en 1884), la condition que la mixtion des constituants se fasse sans variation ni de volume ni de temp. [cf. no 18] est nécessaire et suffisante pour la relation linéaire

$$P = x p_1 + (1 - x) p_2, \tag{I}$$

x étant la conc. en poids, c'est-à-dire pour que la tv. satisfasse à la « règle des mélanges ». En réalité, la condition de mixtion idéale ne suffit pas.

D'après Galitzine (en 1890) et D. Berthelot (en 1898), la condition

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$$

serait nécessaire et suffisante. Or, admettant que les systèmes liquides ne se comportent d'une manière idéale que si les constituants n'ont aucune influence l'un sur l'autre, van der Waals [*670*a; *668*, p. 156] démontre par la thermodynamique, que la condition de Galitzine-Berthelot entrainerait l'égalité des pressions critiques (4) des constituants (*critère de van der Waals*) (5).

Speyers [*607*, *607*a, *609*] dit que la relation (I), mais où x serait remplacée par la conc. moléculaire (*relation de Speyers*), a lieu si les constituants du mélange sont normaux (c'est-à-dire ont la même grandeur à l'état liquide qu'à l'état gazeux, n'étant pas associés) [cf. no 23]. Cette condition ne serait pas nécessaire, le système (CO^2, chlorure de M) (1999), ayant, suivant Hartmann [*212*], les isothermes rectilignes, bien que CO^2 soit associé. D'autre

(1) Souvent on appelle isothermes les courbes (p, v) *d'une* substance. Quand il s'agira de ces courbes nous dirons *courbes* (p, v).

(2) *C. R.* 126 (13. VI. 1898), p. 1793.

(3) Au *tome II*, nous le déduirons du cas général.

(4) van der Waals établit encore [*668*, p. 153/6] que, dans ces conditions, la chaleur de vaporisation [cf. no 19] du système satisferait, elle aussi, à la règle des mélanges.

(5) Cf. Kohnstamm [*258*, p. 52/4], Kuenen [*300*, p. 95, 128], van Laar [*311*, p. 724] et notre *Seconde Partie*. — Kohnstamm, consultant les données numériques expérimentales, estime que le critère se vérifie d'une manière assez satisfaisante, « eu égard à l'approximation grossière des mesures relatives aux pressions critiques ».

part, des expériences de LEHFELDT [*334*] et de ZAWIDZKI [*726*] (1) il résulte que la condition est, elle aussi, insuffisante. Néanmoins DOLEZALEK [*114*] [cf. n° **39**] admet la suffisance, tandis que VAN LAAR, qui appartient à l'École de VAN DER WAALS, la combat (2). On voit que tout cela est assez embrouillé!

De ses expériences, YOUNG [*712*, p. 40] conclut que, pour des systèmes obéissant « à très peu près » à la relation de Speyers, le critère de van der Waals n'est pas toujours réalisé, mais que peut-être il serait nécessaire pour une concordance absolue [*703*; *719*, p. 66], comme cela a lieu pour (chlorobenzène, bromobenzène) (1195); qu'en tous cas ce critère est à lui seul insuffisant.

KUENEN [*300*, p. 95] et DOLEZALEK [*114a*, p. 44] signalent aussi que l'égalité $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ (sur laquelle s'appuyent VAN LAAR [*311*] et les auteurs de l'École de van der Waals, notamment KOHNSTAMM [*258*]) est infirmée par l'expérience, ce que VAN LAAR [*312*, p. 602/3] reconnait (3). Mais VAN LAAR continue à croire que si les isothermes sont rectilignes, l'égalité des pressions critiques est souvent satisfaite ou « à très peu près ».

Des résultats expérimentaux de LINEBARGER [*347/8*], de LEHFELDT [*334*], de ZAWIDZKI [*726*] et de YOUNG lui-même [*703*, *719*] (4), ce dernier auteur [*703*; *719*; *712*, p. 40] avait conclu (dès 1903) que : une condition suffisante (5) pour que la relation de Speyers soit à très peu de chose près satisfaite est qu'il y ait une parenté chimique étroite entre les constituants du mélange, condition absorbant celle de Guthrie (6).

Exprimant, à l'aide des principes de la thermodynamique, la chaleur de mixtion [cf. n° **18**] et la chaleur de vaporisation, KUENEN [*300*, p. 127/8, 136/8] établit la nécessité que la condition de Guthrie soit à peu peu près satisfaite. (Cf. la Seconde partie.)

4. Azéotropisme. — D'après le n° **3**, si la condition d'étroite parenté chimique entre les constituants a lieu, l'isotherme est à très peu près rectiligne [cf. n° **34**]. L'expérience constate en outre que l'isotherme s'écarte d'autant plus de sa corde (7) que les constituants sont de parenté chimique plus éloignée [cf. n° 25] (8). On peut dire aussi que la courbure de l'isotherme est d'autant plus forte que l'attraction a_{12} des molécules différentes s'écarte davantage de la moyenne géométrique entre les attractions a_1 et a_2 des molécules identiques. Lorsque a_{12} est très petite relativement à a_1 et a_2, la tv. dépasse ce qu'indique la formule de Speyers et

(1) Par exemple, le système [éthane, CO^2] (2000), dont les constituants sont normaux, a des isothermes curvilignes, ainsi que le constate KUENEN [*300*, p. 128].

(2) Se basant sur une expression [cf. n° **34**], déduite de la thermodynamique par VAN DER WAALS, VAN LAAR [*311*; *312*, p. 601] combattant DOLEZALEK, démontre que les isothermes ne seraient pas rectilignes, en général, même si les constituants sont normaux et non combinés. Elle ne pourrait se présenter, cette propriété, que si [*311*] le critère de van der Waals (égalité des pressions critiques) est satisfait, comme dans le système (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437); mais DOLEZALEK observe [*114a*, p. 41] que les pressions critiques de ces deux substances sont assez loin d'être égales et que, de plus, pour certains systèmes, tels que [acétone, chloroforme] (2107), l'égalité « approximative » des pressions critiques des constituants n'empêche pas que la relation de Speyers soit « très loin » d'être vérifiée.

(3) Il fait toutefois observer que cette relation n'est qu'accessoire dans la théorie [*311*, p. 727], qui reste toute entière à la seule condition d'y remplacer l'égalité des pressions critiques par l'annulation d'une fonction appelée « coefficient d'influence » [*Beeinflüssungsfaktor*].

(4) Cet auteur opère notamment sur les systèmes (1195, 1736, 1912, 1920).

(5) Il n'est pas certain qu'elle soit nécessaire, car le système (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437) aurait ses isothermes rectilignes, suivant ZAWIDZKI [*726*].

(6) Quand les substances sont de parenté chimique étroite, et alors seulement, la mixtion se fait à peu près sans variation de temp. ni de volume. Nous étudierons les phénomènes de mixtion au n° **18**.

(7) Il est naturel d'appeler ainsi le segment de droite joignant les extrémités de l'arc de courbe.

(8) Par exemple, pour une solution aqueuse d'un alcool aliphatique monovalent saturé, l'isotherme s'écarte de sa corde à mesure que le poids moléculaire de l'alcool s'élève, ses propriétés différant alors de plus en plus de celles de l'eau. Comme le constate KONOVÁLOV [*271*], la courbe est presque rectiligne pour le premier terme (523), tandis que la courbure est déjà considérable pour le second (524).

l'*isotherme* est *positive* (1) ou (entièrement) *concave* (vers l'axe des conc.); dans le cas inverse elle est *négative* ou (entièrement) *convexe*. Comme l'ont indiqué LINEBARGER [*347*], SPEYERS [*607/8*, p. 285 et s.] et DOLEZALEK [*113/4*], on constate aussi que, d'une manière générale, la courbure de l'isotherme est prononcée lorsqu'il y a association moléculaire à l'état liquide ou dissociation [cf. n° 23]. Enfin, d'après TINKER [*625a*], l'isotherme s'écarte d'autant plus de sa corde que la courbe de la chaleur de vaporisation s'éloigne davantage de la sienne.

La courbure peut être telle que la tv. ait un extrémé. On dira alors, avec WADE et MERRIMAN [*680*, p. 998] (en 1911), que le système est *azéotropique* (2) et la propriété (qui fait l'objet principal de notre étude) sera dite *azéotropisme*. Nous verrons [nos 17/26] des conditions physico-chimiques de son existence. Géométriquement, il est manifeste qu'elle dépend non seulement de l'allure intrinsèque de l'isotherme (3), mais aussi de la différence entre les tv. des constituants. Plus celle-ci est grande, moins est probable l'existence d'un extrémé (4), toutes choses égales d'ailleurs (5).

KONOVÁLOV [*271*] est le premier qui ait tracé (en 1881) une isotherme à maximé.

Il peut arriver que l'isotherme ait les deux signes de courbure. Un point d'inflexion, bien qu'il soit évidemment un point remarquable (6) constituant une singularité (intrinsèque) de la courbe, n'offre pas autant d'intérêt, au point de vue physique, que le point extrémant. Nous étudierons plus loin en détail la forme des isothermes [nos 39/41].

5. Isobares, Fréquence de l'azéotropisme. — L'isotherme étant rectiligne, la temp. d'ébullition de tout mélange peut être déterminée aisément dès que l'on connait, pour chaque constituant, dans l'intervalle compris entre les points d'ébullition, la courbe (p, t) de tv. en fonction de la temp. On peut donc construire (7) l'*isobare*, $\Gamma \equiv (t, x) = 0$, courbe du point d'ébullition (8) en fonction de la conc. moléculaire du liquide; cette ligne est *toujours convexe lorsque l'isotherme est rectiligne*, mais alors elle se rapproche en général d'autant plus de sa corde, c'est-à-dire de la droite

$$T \equiv t - x\, t_1 + (1 - x)\, t_2 = 0,$$

que la différence $\Delta \equiv t_1 - t_2$, entre les temp. d'ébullition des constituants est moindre. YOUNG [*704; 712*, p. 68] envisage la *déviation* T, dont il trace la courbe en fonction de la conc. moléculaire. Nous ne nous engagerons pas dans cette voie (9).

---

(1) Terminologie de BAKHUIS-ROOZEBOOM.

(2) *Azeotropic*. — En allemand on pourra dire *azeotropisch*. — Les mots azéotropique, azéotropisme revenant à tout instant, nous les écrirons az. — Signalons dès maintenant que l'existence de l'az. peut être liée à la pression (ou à la temp.). D'abord, parce que la miscibilité peut disparaître quand varie la temp. à laquelle se fait la distillation isotherme, et alors le système deviendrait pseudo-az. [n° 2]; ensuite, parce que, l'homogénéité subsistant, l'az. peut cesser d'exister [n° 29].

(3) C. à. d. dépend de sa courbure en fonction de l'arc (éléments dont dépend l'aire limitée à la corde).

(4) YOUNG [*712*, p. 269] s'exprime ainsi : « Si la mesure dont la courbe dévie de la droite dépasse une certaine quantité X, il y a maximé ou minimé ». Ce langage n'est pas suffisamment clair. Si l'on ignore *a priori* l'abscisse de ce que nous appellerons l'écart maximé, on doit prendre X égale à la différence entre les tv. des constituants. Sinon on peut calculer X. Cf. note (9), n° 5.

(5) Par exemple, le système tout à fait non idéal (isopentane, nitrobenzène) (1617) n'est pas az., contrairement au système [benzène, cyclohexane] (1908) qui possède une tv. nettement maximée (L.), bien que ses constituants soient voisins au point de vue chimique.

(6) Plusieurs auteurs, parmi lesquels ZAWIDZKI, appellent, à tort selon nous, point remarquable de l'isotherme un point d'abscisse extrémant la tv.

(7) On donne parfois le nom d'isobare à d'autres courbes tracées sous une pression invariable; mais il ne pourra y avoir confusion ici.

(8) DALTON [*102*] est le premier qui ait tracé une courbe d'ébullition.

(9) Soumettant à l'expérience [*704*] une quarantaine de systèmes liquides dont les isothermes sont pratiquement rectilignes, cet auteur a recherché plusieurs formules empiriques. Il donne notamment une expression pour le calcul de la déviation maximée D, représentée par la flèche (oblique) de l'isobare, c'est-à-dire par



En général, lorsqu'on a obtenu les isothermes, on peut toujours construire les courbes d'ébullition, c'est-à-dire les isobares (1). En traçant, en effet, une parallèle à l'axe des abscisses, on voit immédiatement comment la temp. doit varier en fonct. de la conc. pour une pression constante. Les isobares ont, le plus souvent, une allure opposée à celle des isothermes. BAKHUIS-ROOZEBOOM [*509*] observe que la figure des isobares, pour une pression déterminée, ne diffère pas, *grosso modo*, de celle des isothermes, dans le domaine de temp. correspondant à cette pression, les isothermes à minimé donnant ainsi des isobares à maximé. On obtient la coïncidence, ou à peu près, avec la courbe (t, x), en faisant tourner la courbe (p, x) de 180° autour de l'axe des concentrations. Nous verrons du reste bientôt [nº 10] que si l'isotherme a un extrémé (cas de l'az.) l'isobare en a aussi un (de nom différent).

Les isobares et les isothermes représentent les états d'équilibre entre les deux phases (2). C'est ce qui résultera nettement de la suite.

Les isobares sont pratiquement (mais non théoriquement) peut-être plus importantes que les isothermes, car il arrive beaucoup plus fréquemment de distiller sous pression constante qu'à temp. invariable (3).

Pour représenter un système quelconque, nous enfermons les noms de ses constituants entre ( ); pour un système az. ou pseudo-az. (c'est-à-dire pour un système de substances pouvant former un mélange az. ou pseudo-az.) nous employons des [ ]; pour le mélange az. ou pseudo-az. lui-même nous utilisons des } {.

DALTON [*104*] (en 1832), le premier, constata l'az., mais ce ne fut que d'une manière assez vague et sans qu'il se rendit compte de la nature exacte du phénomène (4). Depuis qu'il isola le mélange }HCl, eau{ (2035), beaucoup de systèmes az. ont été trouvés. Ne pouvant citer ici tous les auteurs, nous renvoyons à la *Table*, ainsi qu'à la *Bibliographie* [cf. aussi nº 28]. Mentionnons toutefois : ROSCOE, qui, étudiant (en 1860) les solutions aqueuses d'acides forts, fit faire un pas décisif à l'examen du phénomène; ensuite KONOVÁLOV (1881), qui travailla en outre sur des solutions aqueuses d'alcools et qui (après GIBBS) soumit la question au merveilleux instrument qu'est l'analyse mathématique, démontrant des théorèmes fondamentaux que nous allons bientôt exposer (5). Malgré beaucoup de recherches sur la question, on ne connaissait toutefois, avant RYLAND, qu'à peine une vingtaine de mélanges az. Après en avoir incidemment observé un (658) nouveau, cet auteur se proposa (en 1899), le premier peut-être, de rechercher si *le phénomène est fréquent*; il fit 80 essais,

---

le segment d'ordonnée comprise entre la corde de Γ et le point N à tangente parallèle à cette corde (figure I); signalons que l'abscisse correspondante x_D est approximativement, en %, 50 + 0,18 Δ, si l'on exprime Δ en degrés centigrades. Ces formules, comme l'estime BAKHUIS-ROOZEBOOM, sont assez arbitraires.

(1) Au sujet de l'obtention des courbes (p, x) et (x, t) à l'aide des courbes (p, t), *voir* BAKHUIS-ROOZEBOOM [*509*, II_1, pp. 97/102].

(2) C'est pourquoi les Allemands, avec KUENEN, appellent ces courbes *Grenzkurven*.

(3) La distillation isotherme n'est utilisée pratiquement que pour déterminer la conc. de la vapeur, et encore y a-t-il d'autres méthodes. (*Voir* plus loin). — Dans le cas d'az. il y a deux conc. donnant : sur l'isobare deux points correspondant à une même temp. d'ébullition et sur l'isotherme deux points correspondant à une même tv. ROSANOV et BACON [*516*] font à ce sujet des expériences basées sur un procédé spécial, pour quelques systèmes. — Signalons enfin que CARVETH [*74*] donne une méthode simple pour étudier l'allure générale des isobares, en faisant passer la vapeur saturée d'un constituant du système au travers de l'autre liquide, ce qui permet de voir s'il y a extrémé.

(4) DALTON constate que : quand on distille de l'acide nitrique aqueux, il passe d'abord une solution diluée, puis la temp. monte jusqu'à 120°, où elle devient stationnaire, la densité étant 1,42; si l'on distille un ac. de conc. supérieure, il passe d'abord une solution plus riche en acide, puis, à 120°, l'acide 1,42. BERZELIUS indique que cette solution renferme environ 60 % d'acide. — DALTON observa un phénomène analogue pour HCl (2035).— En passant, signalons aussi, comme ayant un intérêt historique, que DALTON détermina les points d'ébullition des systèmes [eau, acide sulfurique] (2038) [*105*, p. 479] et (éther, alcool É) (782) [*103*]. Pour celui-ci la temp. d'ébullition est comprise entre celles des constituants, mais ne peut, dit-il, se calculer.

(5) Les recherches expérimentales de KONOVÁLOV comptent, tout comme son étude analytique, parmi les plus importantes de toutes celles qu'on ait faites jusque là. Ce travail fut élaboré dans le laboratoire de KUNDT.

assez sommaires il est vrai, et il trouva ainsi 45 systèmes az., presque tous bien constatés. Mentionnons ensuite YOUNG, HOLLEY, etc., qui en découvrirent encore quelques-uns. Enfin, de 1909 à 1917, nous avons trouvé expérimentalement plus de onze cents cas et obtenu des données qui permettent presque toujours de prédire si tel système jouit ou non de l'intéressante propriété.

6. Le premier théorème de Gibbs-Konoválov. — Précisons les notions qui précèdent et arrivons aux deux théorèmes fondamentaux découverts par GIBBS [*189*; allemand, p. 118] (1) et retrouvés indépendamment par KONOVÁLOV [*271*, p. 48] (2) puis par DUHEM [*136/7*] (3).

Le premier s'énonce ainsi : *Si, sous une pression déterminée, une certaine concentration d'un système liquide binaire extrême la température d'ébullition, ce mélange émet une vapeur saturée de même concentration que lui, et réciproquement* (4).

Soient x la conc. du corps 2 (le moins volatil) dans le liquide et t la temp. d'ébullition sous une pression invariable.

Le lieu (x, t) du point d'ébullition en fonction de la conc. du liquide est ce que nous avons appelé isobare [nº 5] et qu'il serait plus précis d'appeler *isobare d'ébullition* (5). Soit X la conc. de la vapeur saturée qui surmonte, en équilibre, le liquide de conc. x. La courbe (X, t) du point d'ébullition en fonction de la conc. de la vapeur, sera dite *isobare de condensation* (6). Ces deux lignes peuvent être considérées comme étant deux branches d'une courbe (7), qu'on pourrait appeler *courbe de température* (8). Ces points (X, t) et (x, T), de même ordonnée, font connaître les conc. des deux phases qui peuvent coexister en équilibre, sous la pression donnée, à la temp. T.

Les principes de la thermodynamique (cf. la *Seconde partie*) conduisent à distinguer les trois cas suivants :

***1er cas.* — Si l'isobare d'ébullition est ascendante, il en est de même de l'isobare de condensation ;**

***2e* [et *3e*] *cas.* — Si l'isobare d'ébullition possède un point Θ, plus haut [plus bas] que tous les autres, où la temp. atteint un maximé [minimé] Θ, en vertu du premier théorème de GIBBS-KONOVÁLOV (qui dit que les deux phases ont la même conc. $x = X \equiv \xi$), l'isobare de condensation passe par Θ. Hors du point maximant [minimant] et des extrémités, l'isobare d'ébullition est toujours plus [moins] élevée que l'isobare de condensation.**

L'isobare d'ébullition est donc la branche supérieure [ou inférieure] de la courbe de temp., l'isobare de condensation étant la branche inférieure [ou supérieure]. Ces deux branches ne peuvent se couper et si elles ont un point commun, cas des systèmes az., elles se touchent en ce point.

---

(1) GIBBS [*188/90*] donne une théorie générale des mélanges liquides binaires, mais ne contenant, il est vrai, que peu d'indications sur notre sujet. Toutefois, il précise mathématiquement les conditions d'existence des extrémés de l'isotherme [nº **32**]. Il fallut plus de 20 ans avant qu'on fit attention à ces recherches si dignes d'intérêt. — (Que de cas analogues, et pires encore, ne rencontre-t-on pas dans l'histoire des sciences? Faut-il rappeler, entre mille, le cas du malheureux autant qu'illustre ABEL, qu'une Académie des Sciences fit mourir de chagrin, à l'âge de 27 ans, par le dédain injustifié et ridicule qu'elle montra à l'égard de ses sublimes travaux!)

(2) Dans sa théorie de la distillation, KONOVÁLOV se base sur le principe de **Newton** de l'égalité de l'action et de la réaction et il part de la loi de PLÜCKER [*455*], suivant laquelle la tv. du liquide n'augmente pas lors d'une distillation isotherme.

(3) A l'illustre DUHEM [*135/7, 142*] revient l'honneur d'avoir établi une théorie thermodynamique complète de la tv. des mélanges binaires.

(4) Cf. VAN DER WAALS-KOHNSTAMM [*673*, pp. 280/4].

(5) KUENEN [*300*] et d'autres appellent cette courbe (*Flüssigkeitskurve* ou) *Siedepunktskurve.*

(6) KUENEN [*300*] l'appelle (*Dampfkurve* ou) *Kondensationskurve.*

(7) Nous pouvons nous dispenser de tracer les figures, qui sont très simples et que le lecteur construira aisément lui-même.

(8) KUENEN dit t, x — *Grenzkurve.*



7. Distillation isobare d'un mélange liquide binaire homogène. — La thermodynamique démontre (cf. *Seconde partie*) que si la vapeur saturée n'a pas la conc. du liquide qu'elle surmonte, le point d'ébullition s'élève durant la distillation [cf. n° 45].

On en conclut aisément ce qui suit :

1er cas. — *Pendant la distillation isobare du mélange liquide binaire, les concentrations dans les deux phases croissent toujours dans le même sens et tendent à ne plus contenir que le moins volatil des deux constituants.*

2e cas. — *Si la concentration initiale du mélange liquide diffère de Ξ, le point d'ébullition s'élève sans cesse par l'effet de la distillation et tend vers Θ; la concentration du liquide non distillé et celle de la vapeur qui le surmonte tendent vers la commune valeur Ξ. Lorsque cette valeur est atteinte, et que le point d'ébullition est Θ, il s'établit un régime permanent et stable* (1) *de distillation, où la température d'ébullition garde la valeur Θ et où les deux phases en présence conservent la concentration Ξ.*

3e cas. — *Si le mélange liquide a la concentration Ξ, extrémant t, il peut encore s'établir un régime de distillation, celle-ci se faisant sans variation de la concentration des deux phases, partant sans variation de la température d'ébullition* (2), *qui garde la valeur Θ. Mais ce régime de distillation est instable.* En effet, on voit que si la conc. initiale du liquide est inférieure à Ξ, la distillation augmente sans cesse la proportion du fluide 1 dans les deux phases, qui tendent toutes deux à ne plus renfermer que ce constituant 1; si, au contraire, la conc. initiale du liquide dépasse Ξ, la distillation a pour effet d'augmenter sans cesse la conc. du fluide 2 dans la vapeur et dans le liquide, qui tendent tous deux à ne plus contenir que ce corps.

Notons qu'en refroidissant la vapeur d'un mélange az. on en condense une partie, mais que la partie non condensée conserve toujours la même concentration.

8. Le second théorème de Gibbs-Konovàlov. — *Si, à une température invariable, une certaine concentration du mélange liquide extrême la tension de vapeur saturée, ce liquide émet une vapeur saturée de même concentration que lui, et réciproquement* (3).

Ce théorème permet d'étudier les tv. saturée d'un mélange dont on fait varier la conc. x, à une temp. invariable t. Les remarques sont analogues à celles faites au sujet des points d'ébullition sous une pression donnée.

On peut tracer la courbe Λ de la tv. en fonction de la conc. du liquide. C'est ce que nous avons appelé antérieurement [n° 4] « isotherme » tout court et qu'il est plus précis de dénommer l'*isotherme d'ébullition*. La courbe analogue pour la vapeur est l'*isotherme de condensation* Φ (4). Ces deux lignes peuvent être considérées comme étant les deux branches de la *courbe limite (de tv.)*.

Comme au n° 6, il y a encore trois cas à distinguer, au sujet desquels la thermodynamique (cf. la *Seconde partie*) fournit les résultats suivants :

1er cas. — L'isotherme d'ébullition est descendante. Dans ce cas, il en est de même de l'isotherme de condensation, qui est, en tout son parcours (sauf aux extrémités), en dessous de la première.

2e [et *3e*] *cas.* — L'isotherme d'ébullition présente un point d'ordonnée minimée [maximée].

---

(1) Si, en effet, une cause quelconque dérange le régime dans un sens ou dans l'autre, la marche même de la distillation tend à le rétablir.

(2) Un phénomène analogue peut se produire pour l'état solide : un mélange de liquides peut se congeler, sous pression constante, à une temp. invariable, non comprise entre les points de fusion des constituants (le solide ayant la conc. du liquide). La *courbe de congélation* possède alors un extrémé. Le mélange qui jouit de cet extrémé est dit *eutectique*. Par exemple, l'acide oxybenzoïque para fond, en chiffres ronds, à 210°, l'acide méta à 200°; un mélange à parties égales a son point de fusion inférieur à 150°. Ce phénomène est beaucoup moins important que l'az.; son étude sortirait de notre cadre et nous nous bornerons à cette seule indication.

(3) Cf. VAN DER WAALS-KOHNSTAMM [*673*, pp. 275/7].

(4) Les Allemands disent *Dampfzweig* (par opposition à *Flüssigkeitszweig*).



D'après le second théorème de **Gibbs-Konoválov**, l'isotherme de condensation passe par ce point, le liquide et la vapeur saturée y ayant la conc. ξ. Hors des extrémités et de ce point, la courbe Φ se trouve en entier au-dessous [au-dessus] de Λ (1).

9. Distillation isotherme d'un mélange binaire homogène. — D'après cela, qu'arrive-t-il si l'on aspire constamment la vapeur émise par le liquide? Il faut invoquer la proposition suivante, fournie par la thermodynamique (cf. la *Seconde partie*) : *Lorsque les deux phases n'ont pas la même concentration, la distillation ne peut être isotherme que si la tension de vapeur diminue sans cesse* [cf. n° 45].

D'après cela, on démontre aisément que :

1er cas. — *Durant la distillation, la tension de la vapeur diminue sans cesse et tend vers la tension de vapeur saturée du corps 2; la concentration du corps 1 diminue sans cesse dans les deux phases, qui tendent à n'être plus formées que du corps 2.*

2e cas. — *Que la concentration initiale du liquide soit $<$ ou $>$ ξ, la tension de vapeur diminue sans cesse et tend vers P, la concentration (qui varie dans le même sens pour les deux phases) tendant vers ξ. Quand ces valeurs sont atteintes, elles ne varient plus : il s'établit un régime permanent et stable de distillation.*

3e cas. — *Le système peut présenter un régime permanent de distillation, sous la pression invariable P, le liquide et la vapeur ayant la même concentration invariable ξ; mais ce régime est instable. Si la concentration initiale du liquide est $<$ [ou $>$] ξ, tandis que la pression diminue et tend vers la tension de vapeur saturée du fluide 1* [ou 2], *la concentration varie sans cesse dans le même sens pour les deux phases, ces deux fluides tendant à n'être plus formés que de corps 1* [ou 2].

10. Relation entre les distillations isobare et isotherme. — Il existe une relation entre les deux régimes permanents qui peuvent s'établir, l'un quand on distille un mélange sous pression invariable, l'autre quand on évapore à temp. constante.

Supposons que, sous la pression P, nous puissions observer un état où le système liquide et la vapeur saturée ont même conc. ξ; la temp. d'ébullition Θ du mélange de conc. ξ est extrémée par rapport aux temp. d'ébullition que peut présenter le système sous la pression invariable P.

A la temp. invariable Θ, le liquide de conc. ξ émet une vapeur saturée de même conc. et dont la tv. est P, valeur qui doit être extrémée par rapport aux tv. saturée que peut avoir le système à la temp. invariable Θ.

On démontre le théorème suivant : *Si la température Θ est maximée* [*minimée*] *par rapport aux températures d'ébullition que peut présenter le système lorsqu'on fait varier la concentration sous la pression constante P, cette pression est minimée* [*maximée*] *parmi les tensions de vapeur saturée que peut présenter le système lorsque la concentration varie à la température constante Θ.*

D'une manière plus concise, on peut dire : *La concentration maximant* (*minimant*) *l'ordonnée* (c'est-à-dire la tv.) *sur une isotherme est la même que celle minimant* (*maximant*) *l'ordonnée* (c'est-à-dire la temp.) *sur l'isobare correspondante.*

Dans le cas où Θ est maximée, le théorème peut s'énoncer comme suit : *Supposons que, pendant la distillation isobare d'un mélange, il arrive un moment à partir duquel passe une vapeur de concentration invariable ξ, le point d'ébullition, fixe, étant désormais Θ; inversement, si l'on évapore ce mélange à la température Θ, la tension de vapeur saturée finira par se fixer à la valeur P, et l'évaporation fournira une vapeur de concentration constante, encore égale à ξ* (2).

---

(1) Duhem (en 1902) établit, pour le second cas, que : si l'on choisit deux mélanges, de telle sorte que la conc. du liquide du premier soit celle de la vapeur du second, la tv. du premier dépasse toujours celle du second.

(2) C'est à l'occasion de ses recherches sur les systèmes [eau, acides minéraux forts], en particulier sur le système [eau, HCl] (2035), que Roscoe (avec Dittmar) [*530/2*] (1859) constata que des mélanges de conc. très différentes acquièrent, quand on a suffisamment prolongé l'ébullition, la même conc. que la vapeur. Mais

7. Distillation isobare d'un mélange liquide binaire homogène. — La thermodynamique démontre (cf. *Seconde partie*) que si la vapeur saturée n'a pas la conc. du liquide qu'elle surmonte, le point d'ébullition s'élève durant la distillation [cf. n° **45**].

On en conclut aisément ce qui suit :

1er cas. — *Pendant la distillation isobare du mélange liquide binaire, les concentrations dans les deux phases croissent toujours dans le même sens et tendent à ne plus contenir que le moins volatil des deux constituants.*

2e cas. — *Si la concentration initiale du mélange liquide diffère de* ξ, *le point d'ébullition s'élève sans cesse par l'effet de la distillation et tend vers* Θ; *la concentration du liquide non distillé et celle de la vapeur qui le surmonte tendent vers la commune valeur* ξ. *Lorsque cette valeur est atteinte, et que le point d'ébullition est* Θ, *il s'établit un régime permanent et stable* (1) *de distillation, où la température d'ébullition garde la valeur* Θ *et où les deux phases en présence conservent la concentration* ξ.

3e cas. — *Si le mélange liquide a la concentration* ξ, *extrémant* t, *il peut encore s'établir un régime de distillation, celle-ci se faisant sans variation de la concentration des deux phases, partant sans variation de la température d'ébullition* (2), *qui garde la valeur* Θ. *Mais ce régime de distillation est instable.* En effet, on voit que si la conc. initiale du liquide est inférieure à ξ, la distillation augmente sans cesse la proportion du fluide 1 dans les deux phases, qui tendent toutes deux à ne plus renfermer que ce constituant 1; si, au contraire, la conc. initiale du liquide dépasse ξ, la distillation a pour effet d'augmenter sans cesse la conc. du fluide 2 dans la vapeur et dans le liquide, qui tendent tous deux à ne plus contenir que ce corps.

Notons qu'en refroidissant la vapeur d'un mélange az. on en condense une partie, mais que la partie non condensée conserve toujours la même concentration.

8. Le second théorème de Gibbs-Konovàlov. — *Si, à une température invariable, une certaine concentration du mélange liquide extrême la tension de vapeur saturée, ce liquide émet une vapeur saturée de même concentration que lui, et réciproquement* (3).

Ce théorème permet d'étudier les tv. saturée d'un mélange dont on fait varier la conc. x, à une temp. invariable t. Les remarques sont analogues à celles faites au sujet des points d'ébullition sous une pression donnée.

On peut tracer la courbe Λ de la tv. en fonction de la conc. du liquide. C'est ce que nous avons appelé antérieurement [n° **4**] « isotherme » tout court et qu'il est plus précis de dénommer l'*isotherme d'ébullition*. La courbe analogue pour la vapeur est l'*isotherme de condensation* Φ (4). Ces deux lignes peuvent être considérées comme étant les deux branches de la *courbe limite (de tv.)*.

Comme au n° **6**, il y a encore trois cas à distinguer, au sujet desquels la thermodynamique (cf. la *Seconde partie*) fournit les résultats suivants :

1er cas. — L'isotherme d'ébullition est descendante. Dans ce cas, il en est de même de l'isotherme de condensation, qui est, en tout son parcours (sauf aux extrémités), en dessous de la première.

2e [et *3e*] *cas.* — L'isotherme d'ébullition présente un point d'ordonnée minimée [maximée].

---

(1) Si, en effet, une cause quelconque dérange le régime dans un sens ou dans l'autre, la marche même de la distillation tend à le rétablir.

(2) Un phénomène analogue peut se produire pour l'état solide : un mélange de liquides peut se congeler, sous pression constante, à une temp. invariable, non comprise entre les points de fusion des constituants (le solide ayant la conc. du liquide). La *courbe de congélation* possède alors un extrémé. Le mélange qui jouit de cet extrémé est dit *eutectique*. Par exemple, l'acide oxybenzoïque para fond, en chiffres ronds, à 210°, l'acide méta à 200°; un mélange à parties égales a son point de fusion inférieur à 150°. Ce phénomène est beaucoup moins important que l'az.; son étude sortirait de notre cadre et nous nous bornerons à cette seule indication.

(3) Cf. van der Waals-Kohnstamm [*673*, pp. 275/7].

(4) Les Allemands disent *Dampfzweig* (par opposition à *Flüssigkeitszweig*).

D'après le second théorème de Gibbs-Konoválov, l'isotherme de condensation passe par ce point, le liquide et la vapeur saturée y ayant la conc. Ξ. Hors des extrémités et de ce point, la courbe Φ se trouve en entier au-dessous [au-dessus] de Λ [1].

9. Distillation isotherme d'un mélange binaire homogène. — D'après cela, qu'arrive-t-il si l'on aspire constamment la vapeur émise par le liquide? Il faut invoquer la proposition suivante, fournie par la thermodynamique (cf. la *Seconde partie*) : *Lorsque les deux phases n'ont pas la même concentration, la distillation ne peut être isotherme que si la tension de vapeur diminue sans cesse* [cf. n° 45].

D'après cela, on démontre aisément que :

1er CAS. — *Durant la distillation, la tension de la vapeur diminue sans cesse et tend vers la tension de vapeur saturée du corps 2; la concentration du corps 1 diminue sans cesse dans les deux phases, qui tendent à n'être plus formées que du corps 2.*

2e CAS. — *Que la concentration initiale du liquide soit < ou > Ξ, la tension de vapeur diminue sans cesse et tend vers* P, *la concentration (qui varie dans le même sens pour les deux phases) tendant vers* Ξ. *Quand ces valeurs sont atteintes, elles ne varient plus : il s'établit un régime permanent et stable de distillation.*

3e CAS. — *Le système peut présenter un régime permanent de distillation, sous la pression invariable* P, *le liquide et la vapeur ayant la même concentration invariable* Ξ; *mais ce régime est instable. Si la concentration initiale du liquide est* < [*ou* >] Ξ, *tandis que la pression diminue et tend vers la tension de vapeur saturée du fluide 1* [*ou 2*], *la concentration varie sans cesse dans le même sens pour les deux phases, ces deux fluides tendant à n'être plus formés que de corps 1* [*ou 2*].

10. Relation entre les distillations isobare et isotherme. -- Il existe une relation entre les deux régimes permanents qui peuvent s'établir, l'un quand on distille un mélange sous pression invariable, l'autre quand on évapore à temp. constante.

Supposons que, sous la pression P, nous puissions observer un état où le système liquide et la vapeur saturée ont même conc. Ξ; la temp. d'ébullition Θ du mélange de conc. Ξ est extrémée par rapport aux temp. d'ébullition que peut présenter le système sous la pression invariable P.

A la temp. invariable Θ, le liquide de conc. Ξ émet une vapeur saturée de même conc. et dont la tv. est P, valeur qui doit être extrémée par rapport aux tv. saturée que peut avoir le système à la temp. invariable Θ.

On démontre le théorème suivant : *Si la température* Θ *est maximée* [*minimée*] *par rapport aux températures d'ébullition que peut présenter le système lorsqu'on fait varier la concentration sous la pression constante* P, *cette pression est minimée* [*maximée*] *parmi les tensions de vapeur saturée que peut présenter le système lorsque la concentration varie à la température constante* Θ.

D'une manière plus concise, on peut dire : *La concentration maximant* (*minimant*) *l'ordonnée* (c'est-à-dire la tv.) *sur une isotherme est la même que celle minimant* (*maximant*) *l'ordonnée* (c'est-à-dire la temp.) *sur l'isobare correspondante.*

Dans le cas où Θ est maximée, le théorème peut s'énoncer comme suit : *Supposons que, pendant la distillation isobare d'un mélange, il arrive un moment à partir duquel passe une vapeur de concentration invariable* Ξ, *le point d'ébullition, fixe, étant désormais* Θ; *inversement, si l'on évapore ce mélange à la température* Θ, *la tension de vapeur saturée finira par se fixer à la valeur* P, *et l'évaporation fournira une vapeur de concentration constante, encore égale à* Ξ [2].

---

[1] Duhem (en 1902) établit, pour le second cas, que : si l'on choisit deux mélanges, de telle sorte que la conc. du liquide du premier soit celle de la vapeur du second, la tv. du premier dépasse toujours celle du second.

[2] C'est à l'occasion de ses recherches sur les systèmes [eau, acides minéraux forts], en particulier sur le système [eau, HCl] (2035), que Roscoe (avec Dittmar) [*530/2*] (1859) constata que des mélanges de conc. très différentes acquièrent, quand on a suffisamment prolongé l'ébullition, la même conc. que la vapeur. Mais



KONOVÁLOV [*l. c.*] dit que la **réciproque** de son double théorème n'est pas vraie, c'est-à-dire que l'égalité des conc. x et X des deux phases n'extrême pas nécessairement la tv. ou la temp. VAN DER WAALS et KOHNSTAMM [*673*, pp. 108/20, partic. pp. 113/4] démontrent que si $x = X$ n'extrême pas, il faut que les deux phases soient complètement identiques, ce qui n'est possible qu'à haute temp. [cf. encore : *l. c.*, pp. 158/63].

11. Constantes azéotropiques de systèmes binaires. — Dans un système azéotropique, les éléments les plus intéressants sont les *coordonnées azéotropiques :*

1. La *concentration azéotropique* ξ à une température déterminée ou sous une pression donnée [cf. n° **29**]; c'est la conc. du *mélange azéotropique*, c'est-à-dire la conc. extrémant la temp. d'ébullition, sous une pression déterminée, ou la tv. pour une temp. définie. La conc. est moléculaire ou simplement en poids.

2. Les extrémés eux-mêmes : la *température azéotropique* (sous une pression déterminée) Θ et la *tension azéotropique* (pour une température définie).

L'*azéotropisme* sera dit *de première* ou *de seconde espèce* suivant que la temp. d'ébullition est minimée ou maximée [1] (ou que la tv. est maximée ou minimée).

Le point à tangente horizontale où a lieu l'extrémé, sur une isobare ou sur une isotherme, est le *point azéotropique* [2] dans le plan (x, t) ou (x, p). Dans le cas des systèmes pseudo-az., il y a bien une ordonnée extrémée, mais non pas un point extrémant [n° **2**].

Dans l'étude d'un système non idéal, il importe souvent de connaitre la différence entre la mesure d'une propriété et de ce qu'elle serait si le système était idéal [3]. On est ainsi amené à envisager ici la différence entre la temp. az. et la temp. d'ébullition qui satisferait à la règle des mélanges; cette quantité,

$$\square \equiv \Theta - \xi t_1 - (1 - \xi) t_2,$$

que nous appellerons *déviation azéotropique* (sous-entendu de temp.), s'obtient aisément (notamment par voie graphique) si l'on connait les coordonnées ξ et Θ. Ce nombre, qui mesure le segment d'ordonnée compris entre le point az. et la corde, est nul si le système n'est pas az. [4]; il est négatif ou positif suivant que l'az. est de 1re ou de 2e espèce [5].

L'*écart azéotropique* est, suivant les cas, l'*abaissement azéotropique*, $AC \equiv t_1 - \Theta$ (fig. 1),

---

comme nous l'avons dit, c'est KONOVÁLOV [*271, 279*] qui, le premier (après GIBBS, dont le travail resta ignoré), démontra, en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique, et constata expérimentalement avec précision, les particularités de la distillation d'un système az., reconnut nettement l'existence d'un extrémé de la temp. d'ébullition ou de la tension, la vapeur ayant la même conc. que le liquide. Sans avoir eu connaissance de ces travaux, DUHEM [*136/7*] arriva par le calcul identiquement aux mêmes conclusions.

(1) Il est évident que pour le pseudo-az. [n° **2**] cette distinction n'est pas à faire.

(2) DUHEM le dénomme *point indifférent*; ZAWIDZKI, nous l'avons dit, *point remarquable*.

(3) Rappelons qu'on qualifie d'*idéaux* les systèmes dont les propriétés physiques ont des mesures satisfaisant à la règle des mélanges, c'est-à-dire sont représentées par des droites en coordonnées cartésiennes.

(4) Par contre, la déviation maximée D, considérée par YOUNG [n° **5**, note 9, p. 5], n'est nulle que si le système est idéal. Lorsqu'il y az., il nous paraît bien plus légitime d'envisager □ que D, vu que □ se calcule aisément si l'on connaît les constantes az., tandis que la détermination de D exige celle de toute l'isobare. Or, on n'a encore tracé que fort peu de ces courbes, tandis que les constantes az. sont déterminées pour environ un millier de systèmes. Nous donnons les valeurs, λ_1 et λ_2, de □ calculées en prenant la conc. en poids et la conc. moléculaire, pour les mélanges az. d'alcools et de benzène ou d'un de ses hydrures (cf. liste **58**). Observons que □ est, comme la déviation maximée D, en relation avec l'attraction des molécules. Souvent, du reste, la différence $D - \lambda_2$ est très petite; par exemple, pour les systèmes [alcool M, benzène] (658), [alcool P, benzène] (663), elle vaut respectivement 0,05 et 0,1.

(5) Parmi les plus grandes valeurs constatées pour □, citons celles des systèmes : [alcool M, cyclohexane] (670) : $\lambda_1 = 20{,}45$ et $\lambda_2 = = 16{,}7$; [alcool M, CCl^4] (319) : $\lambda_1 = 19{,}4$ et $\lambda_2 = 14{,}2$ ∞; [acide acétique, métaxylène] (136) : $\lambda_1 = 17{,}4$; [eau, pyridine] (1726) : $\lambda_1 = 16{,}3$ et $\lambda_2 = 11{,}2$; [alc. M, benzène] (658) : $\lambda_1 = 15{,}7$ et $\lambda_2 = 12{,}3$.



ou l'*élévation azéotropique*, $\Theta - t_2$. On verra [nos 26/7] qu'on peut souvent évaluer approximativement (dans l'état actuel de nos connaissances), sans faire aucune mesure, les coordonnées az. (donc aussi la déviation et l'écart), connaissant la nature chimique des constituants et le nombre $\Delta \equiv t_1 - t_2$.

Les notions de déviation et d'écart (abaissement) az. s'étendent d'elles-mêmes aux systèmes pseudo-az.

Il peut être utile de connaître également d'autres constantes az., par exemple la densité, les chaleurs de mixtion, de vaporisation, la chaleur spécifique, la viscosité, le pouvoir réfringent moléculaire, la constante diélectrique, le pouvoir magnétique, éventuellement le pouvoir rotatoire, etc., etc. Ce qui intéresse surtout, c'est la position qu'occupe le point az. par rapport aux singularités éventuelles des courbes de ces diverses mesures physiques.

DOROŠEVSKIJ [*122*] considère la relation entre la tv. et la densité pour certains systèmes binaires et surtout pour le système [alcool É, eau] (524), qui est l'un des mieux étudiés. — Des constantes az. ont été déterminées par quelques auteurs, mais pour bien peu de systèmes. Pour la plupart de nos mélanges, nous avons mesuré la chaleur de mixtion et la densité az. (cf. *Table*), mais nous n'avons que rarement tracé les courbes (1) de ces deux mesures, lacune qu'il conviendrait de combler.

Il y a là un champ de recherches très vaste, qui s'offre aux expérimentateurs ainsi qu'aux physico-mathématiciens.

12. Règles empiriques générales relatives aux coordonnées azéotropiques. — L'expérience démontre, et l'on conçoit aisément, qu'on a les règles suivantes (2) :

1. *La concentration azéotropique du composé bouillant le plus près de l'extrémé s'accroît, toutes choses égales d'ailleurs, avec la distance entre les points d'ébullition des constituants.* Autrement dit, une grande valeur du rapport $p_1 : p_2$ est une circonstance favorable pour que le composé 1 ait une conc. petite ou grande, suivant que l'az. est de 1. ou de 2. espèce.

2. *L'écart azéotropique est d'autant plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, que la concentration qui extrême se rapproche davantage de 50 %* (3). Autrement dit, *une petite différence entre les températures d'ébullition des constituants est une circonstance favorable à un grand écart azéotropique* [cf. no 17].

Mais on conçoit que les expressions : « toutes choses égales d'ailleurs », « circonstance favorable » sont vagues et que ces règles n'acquièrent de signification précise que si l'on a une idée de l'influence des autres circonstances et notamment, comme nous le verrons, des fonctions chimiques [nos 25/6].

Ce qui importe pour la pratique de la distillation fractionnée, c'est que souvent la temp. d'ébullition du mélange az. est très voisine de celle d'un constituant, auquel cas il est difficile, comme nous le verrons en détail [nos 46/7], de séparer ce mélange du constituant en excès dans la mixture soumise à la distillation.

Notons enfin que l'az. n'a pas toujours lieu dans tout intervalle de pression, la distillation étant isobare, ou dans tout intervalle de temp., la distillation étant isotherme [no 29].

13. Cas de *n* constituants. Généralisation de la relation de Speyers et des théorèmes de Gibbs-Konoválov. — Dans le cas de n constituants, l'*isobare* et l'*isotherme* sont figurées, dans l'espace à n dimensions, par des variétés à $n-1$ dimensions (hypersurfaces). On porte sur un axe, soit la temp. d'ébullition pour une pression donnée, soit la tv. pour une temp. définie; sur $n-1$ axes formant avec le précédent un système coordonné orthogonal, on marque les conc. (en poids ou moléculaires, suivant les cas), de $n-1$ substances déterminées, dans le liquide ou dans la vapeur suivant

(1) Du reste inédites.

(2) Cf. BAKHUIS-ROOZEBOOM [*509*].

(3) Ce chiffre a lieu quand les courbes de tv. partielles [cf. no 39] ont même forme.

qu'il s'agit de l'*isobare d'ébullition* et de l'*isotherme d'ébullition* ou bien de l'*isobare de condensation* et de l'*isotherme de condensation*.

La relation de Speyers [nº 3] peut, comme l'indique YOUNG [*712*], se généraliser au cas d'un nombre quelconque de substances parfaitement miscibles. S'il y a entre elles une parenté chimique étroite et si leurs pressions critiques sont approximativement égales, la tv. P du système est donnée, d'une manière satisfaisante, par l'expression (règle des mélanges) :

$$P = \sum_{i=1}^{n} x_i \, p_i,$$

p_i étant la tv. de la substance qui, dans le liquide, a la conc. moléculaire x_i. L'isotherme d'ébullition est donc représentée par le contenu d'un simplicissime à $n-1$ dimensions (correspondant à la *corde* du cas $n=2$).

De ce lieu l'isotherme réelle s'écarte d'autant plus que les natures chimiques des constituants du système sont plus différentes. La déviation devient très considérable s'il y a dissociation ou association moléculaire à l'état liquide pour au moins un des constituants [cf. nº **23**]; dans ce cas, il peut même y avoir extrémé de la tv. et l'on dira alors qu'il y a *azéotropisme* [cf. nº **4**] (¹).

Le théorème I de Gibbs-Konoválov [cf. nº 6] a lieu, et s'énonce de même, pour $n > 2$. On arrive aisément à la conclusion suivante : l'isobare d'ébullition est la nappe supérieure [inférieure] du lieu de la temp., l'isobare de condensation étant la nappe inférieure [supérieure]; ces deux nappes ne peuvent se couper et si elles ont un point commun, cas des systèmes az., elles y sont tangentes. La thermodynamique permet encore d'établir que si la vapeur saturée n'a pas la composition (définie par $n-1$ coordonnées) du liquide, le point d'ébullition s'élève durant la distillation. L'étude de l'allure de la distillation isobare d'un système az. est beaucoup plus compliquée dans le cas général [cf. nºˢ **44/5**, **49**, **50**; *Seconde Partie*].

Le théorème II de Gibbs-Konoválov [nº **8**] a aussi lieu dans le cas général, et les conclusions qu'on en déduit au sujet des isothermes sont analogues à celles relatives aux isobares. Cf. [**177**, p. 672].

Il peut s'établir un régime permanent quand on distille un système az. sous pression constante et de même dans la distillation isotherme. Entre ces deux régimes il existe une relation. Ce que nous avons dit au nº **10** peut se répéter ici mot à mot (en remplaçant conc. par composition) et l'on démontre encore que la *composition maximant* [*minimant*] *l'ordonnée sur l'isotherme est la même que celle minimant* [*maximant*] *l'ordonnée sur l'isobare correspondante*, c'est-à-dire qu'*à un extrémé de tension de vapeur correspond un extrémé, de nom différent, de température.*

Comme pour $n=2$, les éléments les plus intéressants d'un *système azéotropique* sont les coordonnées du *point azéotropique* (où a lieu l'extrémé), point où les deux nappes de l'isotherme [ou de l'isobare] sont tangentes entre elles et à un espace à $n-1$ dimensions orthogonal à l'axe des tv. [ou des temp.]; ce sont donc : la *tension de vapeur azéotropique* [ou la *température az.* τ] et la *composition azéotropique*, ensemble des conc. de $n-1$ constituants donnés, dans le mélange az. (liquide ou vapeur).

La *déviation azéotropique* est la fonction

$$\square \equiv \Theta - \sum_{i=1}^{n} \xi_i \, t_i$$

des coordonnées du point az. de l'isobare, t_i étant la temp. d'ébullition du constituant de conc. ξ_i (on a $\Sigma\,\xi = 1$). Ce nombre $\square$, qui est nul s'il n'y a pas az. (²), mesure le segment d'ordonnée (parallèle à l'axe des temp.) mené par le point az. et compris entre ce point et le simplicissime dont les n sommets sont les points d'ébullition des n constituants du système (³). L'*écart* ou *abaissement azéotropique* est la différence entre la temp. d'ébullition du constituant le plus volatil et la temp. az.

(¹) Toutefois ce phénomène n'a pas encore été observé pour plus de 4 constituants, et encore il n'a pas été constaté d'une façon tout à fait certaine pour des systèmes quaternaires [cf. la *Table* et le nº **16**]. Quant au cas du minimé de tv., on ne l'a pas encore rencontré pour $n > 2$ et il est assez probable qu'il soit impossible (cf. *Seconde partie*).

(²) Tandis que la *déviation maximée* (généralisation de la déviation de Young) [cf. nº **5**] n'est nulle que si le système est idéal (auquel cas on a la relation de Speyers généralisée). Ces nombres sont, l'un et l'autre, en relation avec le degré d'association des constituants à l'état liquide; mais la déviation maximée n'est connue que quand on a tracé l'isobare d'ébullition.

(³) On peut calculer $\square$ pour les conc. en poids ou pour les conc. moléculaires. Parmi les valeurs (λ_1 et λ_2)

Comme pour les systèmes binaires, il peut être utile de connaître d'autres constantes az., par exemple la densité [cf. nº 11].

14. Triangle des concentrations. Généralisation. — Le système des coordonnées orthogonales n'est pas le plus commode quand $n = 3$. Nous ne l'avons considéré que pour simplifier l'exposé. Il convient d'adopter le système des coordonnées, très intuitif, imaginé par GIBBS [*189*, p. 141] et par BANCROFT [*18*], indépendamment l'un de l'autre (1). Sur chaque côté d'un triangle équilatéral (2), appelé ***triangle des concentrations***, on porte les conc. de chacun des 3 systèmes binaires, de telle sorte que les sommets correspondent un à un aux 3 substances prises à l'état de pureté, tout point intérieur au triangle représentant un mélange ternaire. Les temp. ou les tv. (suivant qu'il s'agit de l'isobare ou de l'isotherme) sont portées normalement au plan du triangle. L'isotherme ou l'isobare ont pour contour l'ensemble des 3 isothermes ou des 3 isobares des 3 systèmes binaires.

Théoriquement, ce mode de représentation peut être généralisé au cas d'un nombre n quelconque de constituants, le triangle étant remplacé par un simplicissime à $n - 1$ dimensions orthogonal à l'axe des temp. ou des tv. Les sommets représentent encore les substances prises à l'état de pureté, tout point intérieur au ***simplicissime des concentrations*** figurant un mélange n^aire et les points des hypertétraèdres limitants à K dimensions correspondant aux mélanges partiels à $K + 1$ constituants (au plus) (3).

L'avantage de cette méthode réside, on le voit aisément, dans la symétrie par rapport aux constituants. A ce titre, cette représentation constitue la vraie généralisation du système de coordonnées utilisé pour deux constituants.

15. Classification des systèmes ternaires, d'après la nature azéotropique ou pseudo-azéotropique des systèmes binaires partiels. — Les systèmes ternaires peuvent se répartir en 4 catégories suivant que, des 3 systèmes binaires partiels :

a) aucun n'est az. ni pseudo-az. : ex. : (hexane, toluène, ac. isovalérique), (acétates de M, É, P) (2441);

b) un seul a un extrémé; il y a 2 cas :

α) maximé de tv.; ex. : (alcool M, benzène; toluène) (2372); (CCl^4, acétate d'É; chlorbenzol) (2406); (eau, acides acétique, butyrique);

β) minimé de tv.; ex. : (eau, acides formique, acétique);

c) deux sont az. ou pseudo-az.; il y a 3 cas :

α) maximés de tv.; ex. : (alcool É; benzène, trichloréthylène);

β) minimés de tv.; ex. : (eau; HCl, acide formique); (cyclohexanol, phénol, oxalate d'É) (L.); (phénol, oxalate d'E, crésol *p.* ou *o.*) (L.); (crésol *o.*, benzoate de M, crésol *p.*) (L.); (benzoate de M, crésol *p.*, camphre) (L.); (crésol *p.*, lactate d'Ā, camphre) (L.); (oxalate d'É, crésol *o.*, crésol *p.*) (L.); etc., etc.;

γ) maximé et minimé de tv.; ex. : (pinène α, phénol, oxalate d'É) (L.), etc.;

d) chacun a un extrémé; il y a 4 cas :

α) trois minimés de tv.; il n'y a pas d'exemple connu (4);

β) un maximé et deux minimés de tv.; ex. : (acétone, acétate de M; chloroforme);

γ) deux maximés et un minimé de tv.; ex. : (acétate de M, chloroforme; alcool M); (acétone, chloroforme; alcool M); (CS^2; acétone, chloroforme); (CS^2; acétate de M, chloroforme); (carvène; phénol, aniline) (L.); (carvène; alcool octylique 2., phénol) (L.); (carvène; aldéhyde benzoïque, phénol) (L.); (pinène α; cyclohexanol, phénol) (L.); (carvène; oxalate d'É, crésol *o.*) (L.);

δ) 3 maximés de tv.; on en trouve 250 exemples dans la Table des systèmes ternaires (5).

Il y a donc 10 cas, en ne faisant pas de distinction entre l'az. du 1er genre et le pseudo-az.

---

les plus grandes, il y a celles des systèmes : [alcool É, cyclohexane, eau] : $\lambda_1 = 19,4$ et $\lambda_2 = 22,5$; [alcool allyl., cyclohexane, eau] (2335) : $\lambda_1 = 17,8$ et $\lambda_2 = 21,65$; [alcool É, benzène, eau] (2314) : $\lambda_1 = 16,5$ et $\lambda_2 = 19,5$.

(1) Ce diagramme fut ensuite utilisé pratiquement par BAKHUIS-ROOZEBOOM, puis par la plupart de ceux qui étudient, à quelque point de vue que ce soit, les systèmes ternaires.

(2) VAN DALFSEN [*101*] et d'autres auteurs prennent un triangle rectangle isoscèle, ce qui, le lecteur le verra aisément, revient à peu près au même.

(3) Pour les systèmes quaternaires, la géométrie descriptive à 4 dimensions doit être assez commode.

(4) Tous nos efforts pour en trouver ont échoué. Il est d'ailleurs très probable qu'il n'en peut exister, comme nous l'avons dit précédemment.

(5) Bornons-nous à citer ici quelques exemples typiques : [acide isobutyrique, pinène α, brombenzol] * (2201) (L.); [acétone, alcool M, chlorure d'isobutyle] * (L.) (2215); (CS^2, acétone, alcool M) (L.) (2220);

Lorsque les trois systèmes binaires partiels sont az. du 1er genre ou pseudo-az., il arrive souvent que cette propriété ait lieu aussi pour le système ternaire (1). On trouvera la liste des 88 systèmes az. ternaires actuellement connus, dans la Table III.

16. Quelques résultats expérimentaux sur les systèmes ternaires et quaternaires. — L'étude expérimentale des systèmes ternaires est très peu avancée (comme leur étude analytique) : elle est délicate et pénible; peut-être est-il désirable, du reste, qu'on approfondisse davantage la question des systèmes binaires, où il y a encore beaucoup de progrès à réaliser, avant de poursuivre le problème dans le cas de 3 constituants.

Dans le grand nombre des beaux travaux qu'il a consacrés à l'étude de la tv. des systèmes ternaires, SCHREINEMAKERS [*voir* la *Bibliographie*] a réservé une partie importante à l'expérience. Il recherche surtout l'influence d'une petite quantité d'un constituant sur le système binaire formé par les deux autres (2).

Nous plaçant au point de vue exclusivement az., nous n'avons fait porter nos recherches que sur des systèmes pour lesquels le contour de l'isobare a 3 minimés [cf. no **14**].

On conçoit, et l'expérience confirme, que l'azéotropisme se raréfie rapidement à mesure que le nombre n des constituants s'accroît. On comprend aisément, en effet, que le nombre des conditions d'existence augmente rapidement avec n. Pour $n = 4$, la condition que les systèmes partiels binaires et ternaires soient az. est déjà très restrictive et il est malaisé de trouver des systèmes quaternaires de substances assez différentes chimiquement sans que deux d'entre elles au moins réagissent (car souvent un autre constituant a une influence catalysatrice) (3).

Une autre difficulté provient de ce que les écarts az. deviennent très faibles quand n croît et peuvent n'être bientôt plus que de l'ordre de grandeur des erreurs de lectures ou de corrections (par exemple, de celles relatives au baromètre).

La Table renseigne 1,155 cas (certains) d'az. (sur 2,192 systèmes soumis à l'expérience) pour $n = 2$ et seulement 80 cas (certains) d'az. proprement dit (sur 250 ∽) pour $n = 3$. Pour $n = 4$, nous n'avons trouvé qu'un seul cas, et encore n'est-il pas certain (4). Cette statistique n'a d'ailleurs qu'une valeur très relative.

Signalons, comme exemple de sujet d'étude particulièrement ardu, la question des singularités de

---

(alcool P, eau, diéthylcétone) ** (L.) (2222); [acétone, acétate de M, alcool M] * (2224); (alcool É, eau, trichloréthylène) ** (2251) (L.); (alcool P, eau, iodure d'allyle) ** (2268) (L.), (alcool M, iodure d'É, acétate d'É) (2273), (isopentane, bromure d'É, alcool M) (2280); (alcool P, toluène, épichlorhydrine α) (2293) (L.); [CS^2, formiate d'É, alcool M] * (L.) (2297); [alcool É, benzène, eau] * (2314), (alcool M, acétate d'É, cyclohexane) (2363) (L.); (CS^2, acétone, acétate de M) (2398); [formiate de M, bromure d'É, CS^2] * (2413) (L.); [isopentane, formiate de M, bromure d'É] * (2417) (L.); [carvène, chlorure de benzyle, lactate d'isobutyle] * (2425) (L.); [formiate de M, éther, pentane *n*.] * (2443) (L.).

(1) C'est ce qui a lieu, par exemple, pour certains systèmes de la note précédente. Un seul astérisque indique l'az., deux astérisques le pseudo-az.

(2) Il a notamment étudié, à ce point de vue, les systèmes : (CCl^4, alcool É, benzène) (2286*a*); (eau, phénol, aniline) (2389); (acétone, eau, phénol) (2399). — VAN DALFSEN [*101*] traite le système (CCl^4, acétate d'É, chlorbenzène) (2406), dont le système partiel (acétate d'É, chlorbenzène) (1336) n'avait, soit dit en passant, pas encore été considéré.

(3) Il n'est pas difficile de trouver des systèmes quaternaires dont les 6 systèmes binaires soient az.; il y a, par exemple, les suivants (L.) :

(I) (alcool M, CCl^4, benzène, cyclohexane);

(II) (pinène α, brombenzène, cyclohexanol, oxalate de M) (2449);

(III) (acide isovalérique, carvène, chlorure de benzyle, aldéhyde benzoïque). En ce qui concerne (I), on n'est pas tout à fait fixé sur l'az. du système binaire (CCl^4, benzène) (1430). Quant à (II), (pinène α, brombenzène, oxalate de M) n'est pas az. et les 3 autres systèmes ternaires sont réactifs. Au sujet de (III), (carvène, benzaldéhyde, chlorure de benzyle) (2383) n'est pas az.

(4) Le mélange } méthylal, iodure de M, CS^2, alcool M { (2448) aurait le point d'ébullition 35°5 (?), alors que le plus volatil des mélanges ternaires partiels, } méthylal, CS^2, alcool M { (2303), bout nettement à 35°55. Ce qui aggrave le doute, c'est que le système (méthylal, iodure de M, CS^2) (2416) n'est pas très sûrement az., car nous n'avons pu obtenir la constance à 37°2, nombre très voisin de 37°25, auquel bout nettement le mélange } méthylal, CS^2 { (1682). [Nous n'avons eu à notre disposition qu'une quantité ridiculement petite d'iodure]. — De nouvelles expériences devraient être entreprises pour trancher la question, qui nous paraît digne d'intérêt.

l'isobare ou de l'isotherme (hypersurfaces) du système (acétone, acétate de M, chloroforme, alcool M) (2450), qui donne lieu à 6 mélanges binaires az., dont deux sont de 2e espèce (voir la *Table*).

17. Généralités sur les conditions de l'azéotropisme. Conditions physiques. Rapprochement entre les points d'ébullition des constituants. — L'az. étant un phénomène fréquent [cf. n° 5 et *Table*), il importe au plus haut point, pour le chimiste et le physicien, de connaître des critères pratiques de sa production. Pour en rechercher, il y a différents points de vue, qui se complètent.

On peut se borner à comparer *a posteriori*, soit les propriétés physiques (au sens étroit), soit les propriétés chimiques et la structure moléculaire des constituants des systèmes dont l'az. a été constaté expérimentalement.

On pourra déterminer par l'expérience des conditions suffisantes, soit pour qu'il y ait az., soit pour que ce phénomène ne se produise pas (la négation d'une condition nécessaire de l'az. est évidemment une condition suffisante pour l'inexistence du phénomène), ces critères étant les plus larges possibles. C'est principalement dans cette voie que nous avons dirigé nos recherches. Nous y reviendrons [nos 25/7].

Enfin, utilisant les ressources de l'analyse mathématique [cf. n° 32 et *Seconde Partie*], on peut rechercher les conditions analytiques de l'az., conditions où les constituants interviennent par certaines de leurs propriétés physiques, lesquelles du reste sont évidemment liées (mais d'une manière encore peu connue) à la structure moléculaire (1).

Il est évident, nous l'avons dit [nos 4, 12], que le rapprochement entre les points d'ébullition (pour une même pression) ou entre les tv. (pour une même temp.) des constituants est une circonstance favorable à l'az., une faible courbure de l'isobare ou de l'isotherme suffisant alors à extrémer (2).

Les plus grandes distances Δ entre les points d'ébullition des constituants az. ont été constatées pour les systèmes [eau, acide butyrique *n*.] (107), [éther, eau] (1708), où elles atteignent respectivement 63°5 et 65°4: mais il est probable qu'on découvrira des mélanges où ces valeurs seront dépassées. La difficulté d'en trouver provient du fait que l'écart et la conc. az. sont très petits [n° 12] quand Δ est grand et que, dans ces conditions, une substance peut passer inaperçue, même si l'on est prévenu de la possibilité de sa présence. Cf. le cas du diméthylallène — CH^3OH, *Appendice*.

18. Variations de volume et de température par mixtion. — La mesure des variations de volume et de temp. (3) à la mixtion des constituants renseigne au sujet de la tv. et éventuellement de l'az. d'un système binaire. Le plus souvent, mais pas toujours (nous reviendrons sur ce point), ces deux variations marchent de pair (4) et plus grandes elles sont, plus considérable est, toutes choses égales d'ailleurs, la déviation entre l'isotherme et sa corde. Réciproquement, l'expérience constate que *quand les substances sont de parenté chimique étroite* (condition suffisante pour que l'isotherme soit à peu près rectiligne) [n° 3], *ces variations sont à peu près nulles*. YOUNG [*719*] l'a observé sur quelques systèmes (5). Mais nous avons trouvé un certain nombre de systèmes à constituants très diffé-

---

(1) Point n'est besoin de dire que cette division est artificielle, comme toute classification, et qu'elle ne s'impose que par la faiblesse de nos moyens.

(2) Par exemple, pour certaines temp., on a, dans le système [CCl^4, acétate d'É] (1301), $p_1 : p_2 = 1,1$ (ZAWIDZKI, *726*) et dans le système (HCl, éthane) (2002), $p_1 : p_2 = 1,16$ (QUINT, *459*).

(3) Les substances à mélanger doivent se trouver à l'état liquide, sinon il faut tenir compte de la chaleur de fusion. Pour certains systèmes (indiqués dans la Table; p. ex. pour ceux renfermant des phénols) nous n'avons pas satisfait à cette condition et il y aurait lieu de recommencer ces mesures en chauffant au préalable les solides au moins jusqu'à leur point de fusion.

(4) Une exception remarquable est donnée par les systèmes (benzène, alcools) [liste **58**], pour lesquels la dilatation est à peu près nulle, tandis que la chute de temp. est très grande.

(5) Par ex., les systèmes 1736, 1912, 1920. Pour le système (chlorbenzène, brombenzène) (1195), qui satisfait en outre au critère de van der Waals [n° 3], les variations sont si près d'être nulles qu'elles rentrent dans les erreurs expérimentales.



rents et pour lesquels la mixtion ne produit notamment pas de variation appréciable de temp., du moins pour les proportions qui ont été prises (1).

VAN LAAR [*311*, p. 733] démontre du reste que si l'isotherme est rectiligne la mixtion n'engendre pas de chaleur et conserve le volume total [*315*a]. Cf. GAY [*178*, p. 615]. Partant de la formule de Nernst [*423*, 6e éd., p. 115] (2) :

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{x \log \frac{p_1}{\pi_1} + (1-x) \log \frac{p_2}{\pi_2}\right\},$$

qui exprime la chaleur de mixtion de x moléc. – gr. d'un liquide avec $1 - x$ mol. – gr. (3) d'un autre liquide (en fonction des tv. p_1 et π_1, p_2 et π_2 des deux liquides à l'état pur et dans le mélange), et utilisant une loi établie par lui-même (mais qui est très contestée) [no 42], DOLEZALEK [*114*, p. 212] démontre que l'effet thermique de mixtion doit être nul pour deux liquides non associés et qui ne se combinent pas, le système ayant alors, suivant cet auteur, une isotherme rectiligne [cf. nos 3, 23]. Il démontre (et vérifie pour des hydrocarbures liquides) que *la mixtion produit une chute ou une élévation de température suivant que l'isotherme est positive ou négative*. Nous verrons que cette règle souffre de nombreuses exceptions. — Il y a lieu de signaler ici les importantes recherches de TIMOFEËV [*625*], qui a déterminé la chaleur de mixtion (exprimée en calories) pour 133 systèmes liquides, et celles de É. BAUD [*Bull. S. ch. France* (4) 7 (1910), p. 117] (4).

Au point de vue az., le fait important est que : *Une dilatation considérable et une grande chute de température par mixtion correspondent à une grande tension de vapeur relative, et sont favorables à l'azéotropisme de 1. espèce; par contre, une contraction considérable et une grande élévation de température ont lieu le plus souvent quand la tension de vapeur du système est relativement petite, et c'est là une circonstance favorable à l'az. du second genre* (5).

Déjà GUTHRIE [*205*] avait observé que les mélanges az. de 2. espèce se forment avec dégagement de chaleur et contraction (6).

Pour préciser l'énoncé relatif au cas de l'az. (qui nous intéresse le plus), il faudrait trouver une relation quantitative [no 11] entre les variations pour une conc. convenablement choisie (7) et par exemple l'écart az. (8).

Parfois le signe de la chaleur de mixtion dépend de la conc. (9).

La conc. pour laquelle il semble indiqué, dans cette étude [cf. *Seconde partie*], de mesurer les variations de volume et de temp. à la mixtion, c'est la conc. az. (10), pour la pression

---

(1) Citons : [iodure d'allyle, diéthylcétone] (1020), (diéthylcétone, toluène) (1109), (mercaptan, bromure d'É) (1233), (chlorbenzène, éthylbenzène) (1463). Mais il serait nécessaire, évidemment, avant de pouvoir tirer une conclusion définitive, d'opérer sur un nombre suffisant de conc., par exemple de 5 en 5 %.

(2) Cf. KUENEN [*300*, pp. 127/8] et la *Seconde partie*.

(3) On doit prendre le poids moléculaire moyen à l'état de vapeur. Dans ces conditions, R = 1,985.

(4) Il en conclut que s'il y a dilatation, c'est qu'au moins 1 constituant se dépolymérise. Si cela a lieu pour 1 liquide et s'il y a combinaison avec l'autre, les effets se détruisent (cas de [ac. acét., nitrobenzène]).

(5) Cette loi est d'application pratique très importante. Par exemple, dans le cas du système [pentachloréthane, mésitylène] (2151), pour lequel l'az. de 1. espèce eût été à prévoir, la mixtion, qui développe de la chaleur, annonce au contraire l'az. du 2. genre, qui a effectivement lieu.

(6) Ces deux circonstances se produisent, par exemple, pour les systèmes suivants : [acétone, chloroforme] (2107), [acétate de M, chloroforme] (2140), (oxyde d'É, chloroforme) (2153).

(7) Observons, à ce sujet, que les conc. maximant, d'une part la contraction ou la dilatation et d'autre part la chute ou l'élévation de temp., sont en général fort inégales entre elles et différentes de 50 % en poids ou moléc.; surtout qu'elles peuvent (comme nous l'avons vérifié en traçant les courbes pour des systèmes assez divers) s'écarter considérablement de la conc. az., ce qui, du reste se conçoit aisément, celle-ci, comprise entre 0 et 100 %, variant avec la pression ou la temp. [no 29].

(8) Ou encore la déviation az. [no 11]. Toutefois, cette dernière donnée, qui a un grand intérêt théorique, n'a guère d'utilité pratique, nous avons dit pour quelle raison [cf. *Seconde partie*].

(9) Cas de : [chloroforme, alcool É] (346) (BUSSY [*60*]), [eau, alcools supérieurs] (YOUNG [*716*, p. 738]).

(10) YOUNG a, le premier semble-t-il, mesuré de telles variations, notamment [cf. *705*, p. 81] pour les systèmes [alcool M, CCl_4] (319), [alcool P, eau] (528).

de 760 mm ; on a alors ce que nous appellerons, pour la commodité, la *variation azéotropique de volume par mixtion* et la *variation azéotropique de température par mixtion* (sous-entendu pour 760). Ce sont ces nombres que nous avons déterminés dans la plupart des cas et ce sont eux que, dans la Table, nous mentionnons en première ligne, chaque fois qu'il est possible (1).

Comme exemple de grandes (2) chutes az. de temp. par mixtion, signalons les suivantes (L.) : }isopentane, formiate de M{ (1752) : 12°0; }alcool P, nitrométhane{ (501) : 11°6; }isobutylamine, hexane *n*{ (962) : 10°∞ ; }formiate de M, pentane *n*{ (1754) : 9°5; }formiate de M, CS^2{ (1637) : 9°5; }formiate de M, triméthyléthylène{ (1755) : 8°9; }alcool isobutylique, épichlorhydrine{ (490) : 8°7; }bromure d'É, alc. M{ (303) : 5°2.

Quant aux grandes élévations de temp., elles n'ont guère de signification au point de vue purement az., car la chaleur dégagée provient très souvent de la combinaison entre une partie des constituants [cf. n° **28**].

Malgré son énoncé assez vague, la règle soulignée (p. 16) souffre des exceptions :

1° Il peut y avoir simultanément contraction et chute de temp. (3).

2° Il arrive [cf. liste **47**, conclusions] que des systèmes az. de 1. espèce accusent une élévation de temp. à la mixtion (ce qui infirme la règle donnée par DOLEZALEK) (4) et une contraction (5). Il est probable que le degré d'association [cf. n° **23**] joue un rôle important en ce qui concerne la variation de temp. par mixtion (6). Il n'est pas impossible non plus qu'il y ait une relation de cause à effet entre une grande contraction et un considérable dégagement de chaleur (ce qui est le cas pour les systèmes 523/4). Ces points ne sont pas encore bien éclaircis et il faudra encore vraisemblablement longtemps (7).

19. Chaleur spécifique. Chaleur de vaporisation. Viscosité. — En ce qui concerne la chaleur spécifique des systèmes de liquides, les données expérimentales sont insuffisantes (8). Toutefois ce que l'on en sait fait présumer qu'ici aussi le degré d'association [cf. n° **23**]

(1) Une raison d'économie nous eût, du reste, dans la plupart des cas, conduit, on le conçoit aisément, à prendre les proportions az. plutôt que des volumes ou des poids égaux. Quelquefois seulement, nous avons tracé des courbes ou des arcs de variation (non publiés ici).

(2) Ici, comme il est question des plus grandes valeurs connues, abstraction faite de toute autre considération, il eut été beaucoup plus intéressant d'indiquer les maximés; pour (303), par exemple, le nombre 5,2 se trouve probablement loin du maximé, car la conc. az. est seulement de 4,5 %. YOUNG considère des cas de chute de temp. maximée : ceux des alcools inférieurs mêlés à l'eau; le nombre décroit rapidement quand on monte dans la série : M : 8,5 — É : 6,5 — B. 3. : 4 — P : 4 — B̄ : 1.

(3) Cela a lieu quand le système a une T. C. D. supérieure [cf. n° **21**, p. 19, note (3), C)] s'abaissant par compression (cas du système [eau, acide isobutyrique] (106)).

(4) C'est le cas, par exemple, pour les mélanges (L.) : }chlorobenzène, ac. propionique{ (51), }tétrachloréthane, ac. isobutyrique{ (61), }pentachloréthane, ac. isobutyrique{ (66), }bromobenzène, acide butyrique{ (72), }pentachloréthane, ac. butyrique{ (76), }pentachloréthane, ac. isovalérique{ (82), }éthylbenzène, ac. propionique{ (142), }métaxylène, ac. propionique{ (144), }cinéol, ac. isovalérique{ (197), }alcool M, trichloréthylène{ (321), }alcool M, dichlorbromméthane{ (322), }alcool É, dichlorbromméthane{ (356), }chlorure de benzyle, benzaldéhyde{ (866), }CCl^4, méthyléthylcétone{ (1012), }méthyléthylcétone, benzène{ (1101), }lactate d'isoamyle, chlorure de benzylidène{ (1387), }cinéol, chlorure de benzyle{ (1515). Voir d'autres exemples dans la *Table*. — Évidemment il faut mettre à part les cas où il y a action chimique sensible.

(5) C'est le cas du mélange }alcool É, eau{ (524), qui accuse une grande contraction et pour lequel il y a un dégagement de chaleur assez considérable; il est vrai que, d'une part, pour le système non az. (alcool M, eau) (523), la contraction est plus forte encore, le dégagement de chaleur étant plus grand, et que, d'autre part, pour le mélange }alcool P, eau{ (528), il y a une chute de temp. très notable.

(6) Par exemple, en ce qui concerne les mélanges (1637, 1752, 1755) du texte de la note (2), le formiate de M est associé dans une grande mesure. Pour (490), la chute de temp. est vraiment inattendue.

(7) Utilisant les seules données de la Table, on pourrait déjà étudier, du moins dans les grandes lignes, l'influence quantitative de la nature chimique des constituants sur la chute de temp. par mixtion. Nous n'insistons pas davantage, car cela nous conduirait trop loin.

(8) Il y aurait donc lieu de déterminer cette constante pour les mélanges az. connus et aussi de tracer la

a une influence, comme sur la plupart des propriétés physiques. On peut même énoncer, en première approximation, que : *souvent les mesures de la chaleur spécifique et de la tension de vapeur d'un mélange sont du même côté par rapport à celles indiquées par la règle des mélanges* (1).

En ce qui concerne la chaleur latente de vaporisation, TYRER constate que, dans le cas de deux constituants normaux (2), elle satisfait à la règle des mélanges. Il envisage ensuite [*635*] ce qui se passe quand un constituant est associé [cf. n° 23] et à cet effet il soumet à l'expérimentation 4 systèmes az. (3), dont un est de seconde espèce. La chaleur de vaporisation est la même sous pression constante que pour conc. invariable et, résultat intéressant, le point d'intersection des deux courbes [p. 1106] relatives aux constituants a comme abscisse précisément la conc. az.

D'après TINKER [*625*a], nous l'avons dit, l'isotherme dévie de sa corde d'autant plus que la chaleur de vaporisation diffère davantage de la mesure idéale (4).

La relation entre la viscosité et l'az. est également peu étudiée. Toutefois, on a constaté (5) que quand un constituant est très associé [cf. n° 23], la courbe de viscosité présente, comme les isothermes et les isobares, un extrémé dont l'abscisse varie avec la temp. [cf. nos 29, 30]. FAUST [*163*] observe que les systèmes pour lesquels la tension de vapeur est moindre que celle qui résulterait de la règle des mélanges, ont une viscosité plus grande que celle qui suivrait cette règle, et inversement. Cette loi empirique (6), qui est très vraisemblable (cf. la *Seconde Partie*), peut s'énoncer ainsi : *l'isotherme et la courbe de viscosité* (supposées sans inflexion) *sont de courbures opposées*. Cf. [*392*] et le n° 28.

20. La règle de Bancroft. — Un mot au sujet d'une règle dont on a, selon nous, peut-être exagéré l'importance. L'azéotropisme d'un système binaire est à prévoir, on le sait [nos 4, 12], lorsque les tv. des deux constituants à une même temp. sont égales (ou, autrement dit, quand les points d'ébullition coïncident sous une même pression), et cette remarque peut être utilisée dans la recherche de tels systèmes. Mais si les tv. diffèrent pour la temp. considérée, il y a lieu d'examiner si l'égalité n'a pas lieu pour une autre temp. Or, BANCROFT [*18*] et son élève PETTIT [*438*] signalent cette propriété : *Deux substances parfaitement miscibles, dont les courbes de tension de vapeur* (*p*, *t*) *se rencontrent, forment ordinairement un système à tension de vapeur extrémée.*

D'après la théorie dite des états correspondants, l'intersection ne pourrait se produire qu'avec des substances dont une au moins est associée [cf. n° 23]. Suivant la théorie de

---

courbe pour divers autres systèmes typiques appartenant à diverses fonctions chimiques et dont les isothermes seraient connues.

(1) Par exemple, pour les systèmes non az. (CS^2, chloroforme) (1244), (chloroforme, benzène) (1417), dont les isothermes sont peu incurvées, la règle des mélanges s'applique aux chaleurs spécifiques (J. H. SCHÜLLER, 1869); pour le système [alcool É, eau] (524), dont l'az. est de 1re espèce, il y a maximé (LECHER, 1877); enfin pour le système [eau, acide formique] (2040), dont l'az. est de 2e espèce, la chaleur spécifique est au-dessous de la corde (LÜDEKING, 1900).

(2) Donc, comme la plupart des autres, cette propriété est additive [*633*, p. 1640/5; *634*, p. 84/90] pour les systèmes normaux.

(3) Les suivants : [alcool É, benzène] (659), [chloroforme, alcool M] (312), [acétone, chloroforme] (2107), [CCl^4, alcool É] (353).

(4) KUENEN et ROBSON [*302*, p. 129] ont constaté que la chaleur de vaporisation du mélange }éthane, CO^2{ (2000) est relativement petite par rapport à celles des constituants. Cf. OSTWALD [*428*, p. 644/8].

(5) FINDLAY [*164*] trace les courbes de viscosité pour quelques systèmes : [chloroforme, alcool É] (346), [CCl^4, alcool É] (353), [alcool M, benzène] (658), [alcool É, benzène] (659), (CCl^4, benzène) (1430), [acétone, chloroforme] (2107) et il les compare aux isobares d'ébullition, mais sans rien conclure au sujet de ces dernières courbes. — TSAKALOTOS (en 1907) considère aussi le système (2107), qui a une viscosité maximée.

(6) FAUST y est amené en observant ce qui a lieu pour les systèmes suivants : (ac. acétique, aniline) (2015), [pyridine, acide acétique] (2046), (eau, anhydride acétique), [acétone, chloroforme] (2107), dont les isothermes sont convexes (certaines ayant un minimé), et pour [CS^2, acétone] (1047), dont l'isotherme a un maximé. D'après TSAKALOTOS, (2046) a une viscosité maximée, ainsi que (pyridine, acide butyrique).

van der Waals, plus conforme à la réalité, la rencontre des courbes n'est pas impossible avec des substances normales (cf. la *Seconde Partie*). En fait, l'expérience prouve que les couples de telles substances présentent rarement l'intersection. On verra, du reste, que l'association doit souvent conduire à l'existence de l'az. (elle est à peu près suffisante, mais non nécessaire).

Pettit, qui donne [*438*] la littérature du théorème, signale que sur 16 systèmes considérés, il en est 10 pour lesquels il y a rencontre et que, *dans plusieurs cas l'intersection se trouve dans le voisinage de la T. C. V. d'un constituant*. Cela a lieu, par exemple, pour le système (éther, CS^2) (1680).

Ebersole [*156*] réunit et classe les données relatives aux courbes. Pour 9 des 25 systèmes envisagés il y a exception [1].

D'après cela, la vérification expérimentale de la règle de Bancroft est loin d'être satisfaisante. Il y aurait lieu toutefois de faire de nouvelles recherches, surtout en vue d'étendre les données en déterminant les courbes (p, t) pour de nouvelles substances.

Bancroft signale aussi que si, pour deux liquides parfaitement miscibles, il y a égalité à toute temp. entre les deux tv., la conc. az. est 50 %.

D'après Merriman [*403*], si les deux courbes (p, t) se rapprochent « fort » [2] et si les points d'ébullition des constituants ne sont « pas trop » éloignés, l'az. est probable. Si cet énoncé peut être tenu pour plus près de la vérité que la règle de Bancroft, c'est parce qu'il est plus vague. Il y a rencontre [*403*] pour le système (550) et non pour (524).

21. Lien entre l'azéotropisme et la démixtion [3]. — Les mélanges az. du 1er genre se comportant, à la distillation, à peu près comme les systèmes pseudo-az. [n° 2], il serait à

---

(1) Pour les 5 suivants : [CCl^4, alcool É] (353), (acétate d'É, alcool P) (566), (benzène, alcool isobutylique) (666), (éther, acétone) (1115), (acétate d'É, benzène) (1768), il y a intersection sans az.; pour 4 autres, l'inverse se produit.

(2) Dans la pensée de l'auteur, croyons-nous, « si leur plus courte distance est petite ».

(3) La thermodynamique [voir, p. ex. Ostwald, *428*, pp. 666/87; surtout van der Waals et K., *673*, pp. 419/71 ; en attendant notre *Seconde partie*] répartit les systèmes liquides, au point de vue de la démixtion, en 4 catégories (c'est par erreur que van der Waals avait crù pouvoir annoncer, comme conclusion de ses calculs, que la compression rendrait miscibles entre eux tous les liquides) :

A) ***Il y a une T. C. D.*** (temp. critique de dissolution) ***inférieure,*** au-dessous de laquelle le système est homogène (la courbe de saturation étant négative), et ***qui s'élève par compression*** (celle-ci augmentant la solubilité). — La thermodynamique démontre que dans ce cas la mixtion engendre de la chaleur et produit une contraction. C'est ce que Guthrie avait déjà observé (1884), dans son Mémoire classique [*205*], pour le système [triéthylamine, eau] (948), étudié aussi par Rothmund. [Pour le système (diéthylamine, eau), il y a désaccord entre les expérimentateurs.] Depuis on a découvert beaucoup d'autres exemples; citons : les systèmes formés par l'eau et une des bases organiques suivantes : pyridine, pipéridine, picolines α et β, collidine β (triméthylpyridine *s.*) [Rothmund], méthylpyridine, éthylpyridine, etc., hexylamine, benzylamine; ainsi que les systèmes (acétonitrile, eau), (alcool M, capronitrile). Beaucoup de lactones ont avec l'eau une T. C. D. de 40°*ca*.

B) ***Il y a une T. C. D. inférieure, qui s'abaisse par compression*** (celle-ci diminuant la miscibilité). — La thermodynamique démontre que la mixtion doit alors engendrer de la chaleur et produire une dilatation. On ne connait pas d'exemple de ce cas; il est probable qu'il n'en peut exister (voir la *Seconde partie*).

C) ***Il y a une T. C. D. supérieure*** (que devaient, selon l'opinion erronée d'Orme Masson, 1881, posséder tous les systèmes liquides), au-dessus de laquelle le système est homogène (la courbe de saturation étant positive), et ***qui s'abaisse par compression.*** On démontre que la mixtion refroidit et qu'il y a contraction. Exemples : [eau, acide isobutyrique] (106) [Rothmund], [propane, alcool M] (630*a*) [Kuenen].

D) ***Il y a une T. C. D. supérieure qui s'élève par compression.*** Dans ce cas la mixtion doit refroidir et dilater. Exemples : (eau, phénol) (1718) [Rothmund; van der Lee, *636/7*], [alcool M, hexane *n*] [Rothmund] (647), [alcool M, cyclohexane] (670) (L.).

Les cas de T. C. D. supérieure (où la mixtion absorbe de la chaleur), surtout les cas *D* (où il y a dilatation), sont beaucoup plus fréquents que les autres ; on n'en connait guère la raison.

Rappelons aussi la *loi du diamètre rectiligne* (de W. Alexeëv et Rothmund), valable pour les seuls

prévoir que l'az. du 1er genre dût être *le plus fréquemment* (1) l'indice de la *proximité* d'un domaine de démixtion. Or, les expériences péremptoires, faites sur plus d'un millier de cas d'az. de 1re espèce, constatent (2) que la loi présumée doit être tenue pour inexacte, malgré toute l'élasticité que confère à son énoncé le caractère très vague des mots soulignés (3). Un examen rapide de la *Table* montre, en effet, que, si l'on met à part les cas nombreux où la miscibilité est sensiblement nulle (4), les mélanges pseudo-az. sont assez rares et que parmi les systèmes à tv. invariable sous temp. constante, la plupart sont az. proprement dits.

L'allure de la distillation d'un système de substances partiellement miscibles à l'ébullition est évidemment représentée par le segment qu'intercepte sur l'isobare la courbe de

---

systèmes à T. C. D. supérieure : $x_1 + x_2$, somme des abscisses des points de même ordonnée des deux branches de la courbe de saturation, est une fonction linéaire de la temp. (ordonnée). Cette loi s'est vérifiée pour les 9 couples de liquides suivants : (eau, acide isobutyrique) (106), (CS^2, alcool M) (514), (alcool M, hexane) (647), (eau, diéthylcétone) (1062), (eau, acétylacétone) (1066), (méthyléthylcétone, eau) (1060), (eau, phénol) (1718), (eau, furfurol), (benzène, résorcine), dont ROTHMUND [*Z. ph. Ch.* 26 (1898), pp. 452 et s.] a tracé les courbes de saturation (positives), et aussi pour le système [alcool M, cyclohexane] (670) (L.) dont la courbe est tracée (fig. 2), d'après les données suivantes :

°/o C ≡ °/o de cyclohexane; T ≡ temp. d'apparition des nuages.

	°/o C.	T.		°/o C.	T.		°/o C.	T.
1.	31	16	6.	62.7 (az.)	47,2	11.	83,5	45,2
2.	38,3	29	7.	67	48,1	12.	86,3	44
3.	44	33,1	8.	72	*49,1 : T.C.D.*	13.	91	38,5
4.	50,6	39,9	9.	77,6	48,2	14.	95,9	21,8
5.	58,9	45,7	10.	81,3	47		—	—

Pour le couple (eau, β collidine), le diamètre est curviligne : il y a une T. C. D. inférieure.

Il y a parfois deux T. C. D., une inférieure et une supérieure, la courbe de saturation étant fermée (le système étant diphasé à l'intérieur). C'est le cas des systèmes : (eau, nicotine) (1728) [*Hudson*, 1904], T. C. D. 210° et 61°; (eau, β picoline ≡ triméthylpyridine *s.*) [ROTHMUND, 1899], 152°5 et 49°4; (eau, 2.6 lutidine), 164°9 et 45°; [eau, méthyléthylcétone] (1060), 133° ∞ et — 6° ∞; (eau, méthylpipéridines 2, 3 ou 4). Pour le système [alcool B. 2., eau] (529) [W. ALEXEËV, 1886; ROTHMUND, 1898] et pour d'autres, la conc. aurait des maximés *et* des minimés; mais comme on n'est pas d'accord, nous n'insisterons pas sur ce point.

Certains auteurs ont pensé que tout couple de liquides aurait une courbe de solubilité fermée et qu'il existerait par suite toujours deux T. C. D. Par contre, DOLJOLENKO (1908) croit qu'en réalité aucun système binaire n'a de courbe de dissolution fermée et qu'il n'y a jamais de P. C. D. inférieur, les phénomènes contraires que crurent observer des auteurs étant dûs, selon lui, à des impuretés. Nous ne prendrons pas parti ici, nous bornant à renvoyer à la *Seconde partie*.

SPRING a montré que les métaux eux-mêmes ont une T. C. D.; ex. : Zn-Bi, vers 800°-900°. Cf. MOISSAN et O'FARRALLY [*414/5*].

Signalons aussi que LEHMANN (1888) a montré l'analogie que présentent les phénomènes de démixtion avec les phénomènes critiques.

Pour l'étude thermodynamique approfondie de l'influence de la compression [KUENEN, *300*, pp. 156/7] et de la temp. [*l. c.*, pp. 157/64] sur la miscibilité, on consultera la *Seconde partie*.

Un fait d'une grande importance pratique est qu'une T. C. D. supérieure s'élève quand le mélange binaire renferme un peu d'une troisième substance soluble dans *un* des deux liquides (G. BRUNI, etc.).

(1) TIMMERMANS, qui insista [*624*] sur l'importance (depuis longtemps reconnue) qu'a la solubilité mutuelle des constituants d'un système au point de vue de ses diverses propriétés physiques, versa nettement dans l'erreur lorsqu'il soutint (en 1911), sans être contredit, devant la Faculté des sciences de l'Université de Bruxelles, que l'az. (il n'emploie pas ce vocable!) est « presque toujours » l'indice de la « proximité » d'un domaine de démixtion.

(2) Plus loin [no 24], nous tâcherons de montrer qu'il doit bien en être ainsi. Dans la *Seconde partie*, nous démontrerons que les questions de démixtion ou de solubilité n'ont, relativement au phénomène de l'association moléculaire, qu'une importance secondaire, indirecte.

(3) Qu'est-ce que TIMMERMANS entend notamment par « proximité » dans le cas actuel?

(4) La plupart sont réalisés par des systèmes où entre l'eau.



saturation; et, d'après le n° 2, il est rectiligne et parallèle à l'axe des conc. : c'est le lieu des points les plus bas de l'isobare.

Donc, à part quelques exceptions, il existe au dehors du domaine de démixtion, c'est-à-dire dans la région d'homogénéité, un arc d'isobare dans le voisinage du minimé de cette courbe. Et l'on constate que le point az. est presque toujours situé à bien plus d'une centaine de degrés (1) plus haut que la temp. de démixtion (2).

Nous disons « presque toujours »; il y a, en effet, des exceptions. Ceci nous oblige à parler de ce que nous appellerons la *suite de Rothmund*. Dans la suite : *eau, acides gras inférieurs* (3), *alcools inf., cétones inf., aldéhydes inf., nitriles, phénols, aldéhydes aromatiques, éthers, dérivés halogénés des hydrocarbures*, CS^2, *hydrocarbures*, les éléments sont rangés par ordre de solubilité décroissante dans l'eau et deux substances sont d'autant moins solubles mutuellement qu'elles sont plus distantes dans la série (4).

Si l'on prend deux substances très éloignées dans la suite, par exemple, l'eau et un dérivé halogéné ou CS^2, ou un hydrocarbure, on a une miscibilité sensiblement nulle, même à l'ébullition. Pour l'eau et un acide gras, un alcool, une cétone, une aldéhyde supérieurs, il n'y aurait pas davantage miscibilité. Mais si le système est composé d'eau et d'une cétone inférieure (sauf l'acétone), d'une aldéhyde inférieure, d'un nitrile, d'un phénol, d'une amine ou d'une aldéhyde aromatique, on a une miscibilité partielle à l'ébullition; si un des constituants est l'acide formique, premier terme (5) d'une série d'acides, et l'autre CS^2 ou une substance choisie parmi certains hydrocarbures ou même parmi certains dérivés halogénés (6), il y a encore miscibilité partielle (L.). Ce sont à peu près les seuls cas possibles de pseudo-az.

Si, dans la suite de Rothmund, les constituants du système sont déjà plus rapprochés,

---

(1) Une telle distance n'interdit-elle pas de parler doctoralement de « proximité »?

(2) Nous pourrions dire, sans fort risquer de nous tromper, « plus haut même que la T. C. D. (supérieure) »; mais on n'a pas encore déterminé suffisamment de courbes de saturation et quant à nous, nous n'en avons tracé (et d'ailleurs *grosso modo*) qu'un petit nombre, dans le voisinage de la T. C. D.

(3) Notons que le mot « inférieur » est assez vague et que les propriétés des termes d'une série chimique varient considérablement quand on monte dans la série.

(4) Prenons des exemples. Les alcools aliphatiques monovalents saturés peuvent être considérés, d'une part comme des dérivés alkylés de l'eau et d'autre part comme des dérivés hydroxylés des paraffines (on conçoit ainsi que les propriétés des a. soient intermédiaires entre celles de l'eau et celles des paraffines). Quand la complexité du groupe hydrocarboné s'accroît, les propriétés de l'a. s'éloignent de celles de l'eau et se rapprochent de celles des hydrocarbures : les a. inférieurs sont parfaitement solubles dans l'eau, les intermédiaires ne le sont que dans certaines mesures, les supérieurs sont pratiquement insolubles. — Autre exemple. Pour les systèmes formés par l'hexane *n.* ou CS^2 et un a., la T. C. D. s'abaisse quand le poids moléculaire s'accroit; c'est l'inverse qui a lieu pour les solutions aqueuses des a. Ces phénomènes opposés s'expliquent parfaitement par la suite de Rothmund : car, quand on monte dans la série des a., dans le premier cas les constituants du système s'éloignent dans la suite, dans l'autre cas ils se rapprochent. — Troisième exemple. Les termes médians : les phénols, les aldéhydes et l'éther, n'étant pas trop éloignés de tous les autres éléments, doivent dissoudre convenablement presque toutes les matières organiques ; c'est ce qui a lieu effectivement : l'éther, par exemple, est en général un excellent dissolvant. — Telle que ROTHMUND [*Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 488] l'a donnée, l'intéressante série est très incomplète : il y manque les amines, les dérivés nitrés, les éthers-sels, etc., ainsi que les fonctions mixtes. Une autre objection à faire est que les premiers termes sont très différents les uns des autres, tandis que les derniers diffèrent beaucoup moins, les échellons étant très inégalement distants. Les hydrocarbures sont parfaitement miscibles dans le CS^2, dans les dérivés halogénés et même dans l'éther. L'éminent physico-chimiste n'a présenté sa suite que comme un « aperçu qualitatif grossier » et il a signalé en outre la difficulté de lui faire jouer un rôle quantitatif précis.

(5) Le premier terme des séries possède souvent, à maints points de vue, des propriétés spéciales.

(6) Par exemple (L.) le CCl^4 (24), le bichlorure d'éthylène (25), le trichloréthylène (26), etc., le benzène (116), le cyclohexane (117), le cyclohexadiène 1.3. (118), le cyclohexène (119), l'heptane *n.* (120), le toluène (121). On trouvera encore d'autres exemples dans la *Table*, où ils sont marqués par le signe Hé placé à côté de la temp. d'ébullition constante.



mais sans l'être trop, il y aura démixtion un peu en dessous de la temp. az. éventuelle et nous aurons les exceptions annoncées plus haut. C'est le cas pour des systèmes binaires formés par quelques hydrocarbures et l'acide formique et par assez bien d'hydrocarbures et d'autres acides de la série (voir la *Table*); c'est encore le cas pour des systèmes formés d'hydrocarbures et d'alcools inférieurs, surtout l'alcool M (1), enfin pour quelques autres systèmes parmi lesquels nous citerons ici les suivants (L.) : (pinène α, alcools très volatils) [liste 58], [pinène, aniline] (969).

En conclusion, la proposition annoncée, au début de ce numéro, comme étant inexacte, l'est effectivement. Nous verrons plus loin [nº 24] ce qui en est de la réciproque.

D'après KOHNSTAMM [*259*, pp. 538/52], le voisinage d'un domaine de démixtion serait une circonstance tellement favorable à l'az., qu'elle rendrait ce phénomène possible pour les corps normaux [cf. nº 23].

22. Recherches de Kuenen et Robson. — Loi de Regnault-Duhem. — Le point az. (par définition, extérieur au domaine de démixtion) peut occuper, par rapport au P. C. D., trois espèces de positions, suivant que la temp. az. est inférieure, égale ou supérieure à la T. C. D. Le premier cas a lieu, d'après SCHREINEMAKERS [*564*, p. 472], pour le système [eau, aniline] (949) et, d'après MARSHALL [*387*, p. 1375], pour le système [méthyléthylcétone, eau] (1060). Le troisième se présente pour [alcool M, hexane *n.*] (647) (2), ainsi que pour le couple [alcool M, cyclohexane] (670) (L.), dont nous avons tracé (en 1909) la courbe de saturation [fig. II], et pour lequel le point az. est d'environ 5º plus haut (3) que la T. C. D. (4).

Dans un travail de grande valeur [*301*, *303*], KUENEN et ROBSON étudient la conc. de la vapeur des deux solutions saturées d'un système de constituants partiellement miscibles [cf. nº 2]. Ils considèrent, les premiers, à côté des deux branches (correspondantes aux deux phases liquides) de la courbe de saturation, la position relative d'une troisième branche, celle de la vapeur. Ils distinguent alors 4 cas :

1. La courbe de saturation est positive et l'isobare de condensation, qui finit à la T. C. D. (5), est extérieure au domaine de démixtion, la vapeur renfermant moins d'un constituant que la solution saturée de cette substance (6). C'est le cas du système [eau, phénol] (1718), étudié par SCHREINEMAKERS [*564*, p. 462] et dont la vapeur renferme moins de phénol que la couche liquide la plus riche en eau.

2. L'isobare de condensation est intérieure au domaine de démixtion et finit au point critique, où la vapeur et le liquide ont la même conc. (7).

---

(1) Par exemple : [alcool M, hexane *n.*] (647), [alcool M, cyclohexane] (670) (L.). — Cf. note 5, p. 21.

(2) Cf. ROTHMUND [*Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 455]. Le point az. est environ 10º plus haut que la T. C. D. et possède à peu près même abscisse.

(3) Si l'on admettait la T. C. D. de TIMMERMANS [*624*], ce serait 5º plus bas; mais son alcool devait contenir des traces d'eau (le nôtre en était exempt, ayant été traité au sodium], ce qui expliquerait son chiffre trop élevé (la T. C. D. s'élevant par la présence d'un peu d'une impureté soluble dans un seul constituant). — A cette occasion, signalons que T. nous attribue, au lieu de 49º, le chiffre 47º [*624*, Tableau III, p. 52], ce qui accroît l'écart entre notre T. C. D. et la sienne propre. Chaque fois qu'il nous cite, que ce soit du reste dans ce travail ou ailleurs, il le fait mal; par ex., p. 197, il nous fait dire éthylique au lieu de méthylique ! A notre humble avis, il devient superflu d'être soigneux expérimentalement, si on laisse s'accumuler des torrents d'erreurs typographiques !

(4) Pour les systèmes [alcool M, cyclohexadiène 1. 3.] (680) (L.), [alcool M, cyclohexène] (689) (L.), les T. C. D. sont inférieures à — 20º.

(5) Car à une temp. plus élevée, tous les mélanges sont possibles et à chacun correspond une conc. spéciale.

(6) Autrement dit, la conc. de la vapeur n'étant pas comprise entre celles des liquides formant les deux couches.

(7) C'est le cas des systèmes [CS^2, alcool M] (514), [CS^2, alcool É] (515), [alcool M, hexane *n.*] (647), [alcool M, cyclohexane] (L.) (670).

3. Il n'existe pas de T. Ç. D., une des deux phases liquides disparaissant à une certaine temp., l'isobare de condensation se trouve à l'intérieur des deux branches et prolonge l'une d'elles. C'est le cas du système [éther, eau] (1708), dont une phase liquide disparait à 201°.

4. Il y a une T. C. D. inférieure et l'isobare de condensation est au dehors de la courbe (négative) de dissolution, qu'elle rencontre et prolonge au P. C. V. (1). C'est ce qui a lieu, selon toute apparence, pour tout système qui a une T. C. D. inférieure. Le système n'est triphasé qu'à l'intérieur de la courbe de saturation (2).

On n'a pas encore constaté de cas où le point az. correspondrait au P. C. D. Nous verrons [*Seconde partie*] la démonstration de l'impossibilité de cette coïncidence. C'est à tort que Kuenen et Robson [*301*; *303*, p. 346], van der Lee [*636*/7], van der Waals [*656*, p. 281] et Ostwald [*426*] la crurent possible. La tv. au P. C. D. a été déterminée par Alexeëv [*1a*], van der Lee pour le système [eau, phénol] (1718) [*637*]. — Cf. Šukarev [*615*] (3).

Il y aurait lieu, pensons-nous, d'approfondir, vu leur intérêt, l'étude des phénomènes de démixtion dans leur relation avec l'az. Il faudrait : 1° déterminer les T. C. D. pour tous les systèmes az. binaires formés par un hydrocarbure et un acide gras, ou un alcool, ou une amine (ce qui exigerait, le plus souvent, d'opérer au-dessous de 0°); 2° examiner comment se présente, par rapport à la courbe de saturation, l'isobare de condensation. Ces deux recherches n'ont encore été faites que pour bien peu de couples de liquides (4).

En terminant l'examen du cas de miscibitité incomplète [cf. n° 2], un mot de l'expérience de Regnault relative au système [éther, eau] (1708), dont il a été question un peu plus haut (à l'occasion des recherches de Kuenen et Robson). Ayant pris deux volumes égaux de ces substances, Regnault [*494*, p. 724] observa qu'à toute temp. la tv. du mélange différerait peu de la tv. de l'éther. Duhem [*138*, pp. 92/100; *142*, pp. 204/11] attira l'attention sur cette constatation et, prévoyant que la même propriété devait avoir lieu pour d'autres systèmes de substances partiellement miscibles, il énonça *a priori* la loi suivante, à laquelle il donna le nom de « loi de Regnault » : *la tension de la vapeur émise par le mélange que forme le liquide le moins volatil en se dissolvant dans l'autre constituant, est sensiblement égale, à toute température, à la tension de vapeur saturée du liquide le plus volatil.*

A la demande de Duhem, Marchis [*369*], opérant sur différentes conc., trouva que le point d'ébullition de l'éther ne varierait pas par l'addition d'un peu d'eau. Par contre, Linebarger [*346*; *347*, p. 650; cf. Konoválov, *272*, p. 223; *273*] constata que la temp. peut baisser de 0°327. Toutefois, Duhem met ce résultat en doute et ne rejette pas [*142*, p. 207] la loi de Regnault. Plus tard, Kuenen et Robson [*301*; *303*, p. 352] observent que, dans un grand intervalle, la tv. du système triphasé (éther, eau) dépasse celle de l'éther pur et, de leurs mesures de tv., ils déduisent un abaissement de 0°36. Zawidzki [*728*, p. 23], utilisant un appareil de Beckmann [*Z. ph. Ch. 40*, p. 131], fait deux séries de déterminations qui donnent les mêmes résultats et concordent avec ceux de Kuenen et Robson; d'où il résulte nettement que les tv. mixte, qu'il y ait trois phases ou deux, sont en général différentes des tv. de l'éther pur. Cela est encore confirmé par les expériences de Marshall [*387*] (5). D'autres recherches

---

(1) Cas des systèmes (éthane; alcools É (626), isopropylique (627), P (628), B. *n.* (629)).

(2) Pour le système [triéthylamine, eau] (948), dont la courbe de dissolution est négative et à peu près horizontale sur un grand arc de part et d'autre du P. C. D., l'isobare de condensation rencontre la courbe de saturation et le point az. se trouve plus bas que le P. C. D.; la tv. n'est que peu inférieure à la somme des tv. des constituants, ainsi que le démontre et l'observe Kuenen [*297*, p. 650].

(3) Dans un ordre d'idées différent, Kohnstamm et Timmermans [*270*], dont le travail se rattache à une étude de van Laar [*310*], signalent que quand on s'approche du domaine de démixtion, l'isotherme peut avoir une ou plusieurs inflexions. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour les systèmes (hexane *n.*, nitrobenzène) (1620), (cyclohexane, aniline) (966).

(4) Pour ce qui concerne l'ébullition des systèmes liquides imparfaitement miscibles, on pourra consulter, en attendant le Tome II (chap. XI), les excellents exposés de Ostwald [*428*, pp. 687/99], de Kuenen [*300*, pp. 146/83] et de van der Waals-K. [*673*, pp. 471/7].

(5) Du reste, Kuenen et Robson [*l. c.*] constatent, on l'a vu, que si le système est diphasé, la phase vapeur a une T. C. V. avec l'eau, d'où une conc. intermédiaire entre celles des deux phases liquides coexistentes; la vapeur du système diphasé le plus riche en éther ne pourrait donc que difficilement avoir la même conc. que celle de la phase liquide correspondante. Le système [éther, eau] se comporterait, dit Zawidzki [*728*, p. 24], à



conduisent toutes à la conclusion que la loi de Regnault n'est qu'une approximation grossière (1).

De considérations basées sur le potentiel thermodynamique, Duhem déduit que : *pour un système obéissant à la loi de Regnault, la vapeur émise aurait la même concentration que le liquide et que s'il y a deux couches* (le système étant triphasé) *la vapeur aurait la même concentration que la couche la plus riche en composé le plus volatil*. L'expérience constate que cela n'a pas lieu pour le système [éther, eau] (1708), dont le mélange az. est homogène encore aux temp. ordinaires.

Mais *même si la tension de vapeur du mélange hétérogène diffère de celle du liquide le plus volatil, l'isotherme a*, comme l'indique Marshall [*387*, pp. 1365/7], *une tendance à se rapprocher de l'horizontale dans le voisinage de la solubilité* (c'est-à-dire dans l'intervalle où le système est diphasé). Cela se vérifie pour les mesures de Schreinemakers [*564*, p. 472] relatives au système [eau, aniline] (949) et pour celles de Marshall concernant le système [méthyléthylcétone, eau] (1060). [Cf. nº **40.**]

23. Conditions chimiques de l'azéotropisme. Association. — L'étude de l'influence de la solubilité [nº **21**] nous a déjà amené à considérer les diverses fonctions chimiques. Poursuivons l'examen des conditions chimiques de l'az.

On a vu, au nº **3**, que les isothermes ne peuvent être rectilignes (à part peut-être certaines exceptions) que si les substances mêlées sont normales (c'est-à-dire ont la même grandeur moléculaire à l'état liquide qu'à l'état gazeux). On a vu aussi que la réciproque (loi de Speyers) n'est pas vraie. De la loi de Speyers il résulterait que l'az. (notamment du 1er genre, comme l'auteur l'indique [*609*, p. 343]) ne pourrait avoir lieu si les deux constituants ont un poids moléculaire normal à toutes les conc. Or, l'expérience prouve que, même dans ce cas, les isothermes peuvent être de toutes formes [cf. nº 39]. Il arrive même exceptionnellement qu'elles soient az., pourvu que les points d'ébullition des constituants soient suffisamment voisins [nos **4**, **17**] (2).

S'appuyant sur sa théorie, van der Waals [*668*, t. II, p. 151; cf. Kuenen, *300*, p. 126], qui s'efforce d'expliquer la rareté de l'az. du 2e genre, le considère comme très peu probable lorsque les constituants du système binaire sont normaux. A cela nous objecterons [cf. *Seconde partie*] d'abord que la rareté n'est que relative, puisque nous avons pu découvrir 90 nouveaux mélanges à tv. minimée (voir la *Table*); ensuite, que, dans le système [acétate de M, chloroforme] (2140) et probablement aussi dans [acétone, chloroforme] (2107) (3), dont l'az. est de 2e espèce, il n'y a pas association moléculaire, bien que l'écart az. ne soit pas si petit. Pour qu'il soit grand (4), il faut, il est vrai, qu'au moins un constituant soit associé (anormal) à l'état liquide (ou bien qu'il soit ionisé).

---

peu près comme le système [eau, aniline] (949), étudié par Schreinemakers [*564*, p. 461]. Se sont encore occupés du système [éther, eau] : Jacobsen [*237*], ensuite Wade et Finnemore [*677*].

(1) Ce qui conduisit encore Duhem à énoncer la loi de Regnault, c'est une ancienne expérience de Pierre et Puchot [*451*], suivant laquelle le point d'ébullition de l'eau ne changerait pas par l'addition de valérate d'amyle; mais le fait est difficile à vérifier à cause du peu de solubilité. Plus aisé à étudier est le système [alcool P, iodure d'amyle] (423), choisi par Zawidzki [*728*, p. 25] et déjà considéré par Holley [*222*]. Celui-ci trouva que le point d'ébullition de l'alcool P ne varierait pas par l'addition de l'iodure jusqu'à 30 % en poids. En vue de vérifier la chose et de voir s'il y a égalité entre la conc. de la vapeur et celle de la phase fluide (voir plus bas), Zawidzki [*l. c.*, p. 25] effectue une série de distillations isothermes précises et constate nettement l'az. pour 4 temp. Il en conclut que la loi de Regnault ne s'applique pas à ce système. Schreinemakers [*561*], pour le système [eau, phénol] (1718), Marshall [*387*, p. 1382] et Merriman [*403*, p. 1799] pour le système [acétate de M, eau] (1689), constatent que la loi de Regnault ne se vérifie guère et concluent que cette loi n'est satisfaite approximativement que pour peu de systèmes.

(2) Cela a lieu pour [benzène, cyclohexane] (1908) (L.); quant aux systèmes [CCl^4, benzène] (1430), [hexane *n.*, benzène] (1902), leur az. ne serait pas tout à fait certain. Zawidzki [*726*] indique aussi les systèmes [iodure d'É, acétate d'É] (1295), [CCl^4, acétate d'É] (1301), mais, à notre avis, ces couples, dont il trace soigneusement les isothermes, sont assez mal choisis, l'acétate d'É étant quelque peu associé.

(3) Pour le système [HCl, oxyde de M] (2042), il se peut qu'il n'y ait pas non plus association moléculaire.

(4) Bakhuis-Roozeboom [*509*] voulant dire « az. très marqué » emploie l'expression « starkes Minimum ». Le mot *stark* n'est guère heureux ici, car le calcul des variations lui attribue une signification spéciale, qu'il convient de lui réserver, même quand il n'y a pas de confusion possible.



En conclusion, tout ce qu'on peut affirmer, c'est que :

1. *l'association moléculaire d'au moins un constituant est une circonstance favorable* (mais non suffisante) *à l'azéotropisme* (1);

2. *l'azéotropisme, qu'il soit du premier ou du second genre, se rencontre le plus souvent lorsqu'au moins un constituant est anormal à l'état liquide* (mais l'association n'est pas nécessaire);

3. *l'association est nécessaire pour que l'écart azéotropique soit relativement grand.*

L'expérience constate que (2) : *sont plus ou moins associés à l'état liquide les composés renfermant un groupe hydroxyle, tels que l'eau, les acides* (3) *gras* (ceux-ci sont aussi ass. à l'état de vapeur) et surtout (L.) l'acide formique, *les alcools* et surtout l'a M. *Les cétones, les aldéhydes inférieures* (L.), *les cyanures gras à faible poids moléculaire, les phénols* (4), *les dérivés nitrés* et surtout (L.) le nitrométhane, *certains dérivés sulfurés* (notamment CS^2) présentent aussi le phénomène, *mais à un degré en général plus faible que les substances hydroxylées.* Les éthers-sels se placent entre les corps normaux et ceux qui sont associés d'une façon indiscutable et l'on peut considérer comme très probable que *les éthers-sels aliphatiques inférieurs le sont dans une certaine mesure;* la chose est certaine (L.) pour les premiers formiates et oxalates (5).

Du reste, pour toutes ces fonctions chimiques, *les termes inférieurs* (et surtout le premier) *sont presque toujours beaucoup plus associés que les suivants* (6). Pour les alcools, dont beaucoup de phénomènes ont pu être suivis jusqu'à l'état critique, les données sont certaines : le degré d'ass., qui est le plus grand pour l'alcool M, décroît uniformément à mesure qu'on monte dans la série (7).

Les amines sont assez fort associées (le groupement NH^2 se comporte souvent à peu près comme OH). Les éthers-oxydes (8) d'alcools ou de phénols, la plupart des dérivés halogénés d'hydrocarbures (9), les hydrocarbures eux-mêmes, les bases organiques (par exemple, la pyridine), etc., ne sont en général pas du tout associés.

Il y aurait lieu d'intercaler aussi dans la série les fonctions mixtes, dont certaines sont associées et parfois dans une très grande mesure (cas de l'épichlorhydrine, de l'acétylacétate d'É., etc.) (L.).

---

(1) L'existence de l'az. tient, on le sait déjà, à beaucoup de circonstances, et notamment à la distance entre les points d'ébullition des constituants [n° **17**].

(2) Nous ne pouvons exposer ici, dans son entièreté, l'ensemble des connaissances relatives au phénomène de l'association. Nous renvoyons aux Traités et aux Mémoires spéciaux. Signalons toutefois ce résultat, dû à Möller (1908) : *la constante d'association d'un liquide, dans un mélange binaire, ne dépend pas de la nature de l'autre constituant.*

(3) Les acides minéraux forts, HFl, HCl, HBr, HI, NO^3H, H^2SO^4, $HClO^4$ sont aussi associés; de même CO^2.

(4) F. B. Thole [*J. ch. S. Tr.* 1910, p. 2596] détermine le degré d'ass. des phénols par des mesures de viscosité. D'après lui, les dérivés *ortho* sont les moins, les dérivés *para* les plus ass. L'introduction, dans les phénols, des fonctions aldéhydes, d'halogènes, de NO^2, diminue beaucoup le degré d'ass.

(5) Nous avons constaté, par exemple, que l'oxalate de M est peu soluble dans la plupart des hydrocarbures courants, au voisinage de 0°.

(6) Cela s'explique aisément : quand on passe aux termes supérieurs, le radical hydrocarboné devient gros, ce qui fait diminuer l'importance relative de la fonction; or les hydrocarbures ne sont pas associés. On peut noter aussi que si le degré d'ass. décroît par l'élévation de la temp., celle-ci augmente presque toujours la miscibilité.

(7) A la propriété que possèdent les premiers termes des séries chimiques d'être les plus associés, on peut rattacher le fait qu'*une grande volatilité est une circonstance favorable à l'az. et éventuellement à un grand écart az.* Mais il ne faudrait pas conclure à la réciproque; car il y a des substances, par exemple certains oxalates (éthers-sels doubles) et des glycols (alcools bivalents), qui, tout en étant peu volatils, sont cependant très associés et susceptibles de former des systèmes ayant un az. très accentué.

(8) L'éther est encore normal bien en dessous de 0°.

(9) Toutefois en dessous de 30°, le chloroforme et CCl^4 sont assez fort associés.



24. La suite de Rothmund et l'azéotropisme. — Cela étant, on est amené à rapprocher la suite de Rothmund (où les substances sont rangées par décroissance de leur solubilité dans l'eau) [n° 21] de la suite *A* (procédant par décroissance du degré d'association moléculaire). En effet, si l'on fait abstraction du classement entre elles des substances normales et si l'on complète la suite primitive de Rothmund, en y introduisant, aux places voulues, les dérivés nitrés, les éthers-sels, les sulfures, les amines, etc., on constate que *la suite de Rothmund et la suite A coïncident* (1) (sauf peut-être, à quelques détails près, notamment en ce qui concerne CS^2).

Nous en déduisons d'abord que : *si deux substances ne sont pas parfaitement miscibles* (ce qui exige qu'elles soient fort distantes dans la suite de Rothmund), *leurs degrés d'association sont très différents*. De cette conclusion, qui est très importante pour l'étude du pseudo-az., on peut rapprocher la thèse de Le Chatelier [*329/30*], de Lehfeldt [*335*] et de van der Waals [*668*, p. 176], d'après laquelle *la miscibilité imparfaite n'est possible que si au moins un constituant est anormal*. E. H. Büchner [*Diss.*, Amsterdam, 1905] aurait trouvé une exception : (CO^2, nitrobenzène).

La conclusion peut être poussée plus loin : *si le mélange étudié* est homogène (qu'il soit ou non az.), mais s'il *se trouve à proximité du domaine de démixtion, il devra encore y avoir une inégalité marquée entre les degrés d'association moléculaire des constituants*. Or, cela exige évidemment qu'un constituant au moins soit associé; et, de la triple proposition que nous avons formulée [n° 23] au sujet de la relation entre l'association et l'az., on déduit aisément que : *la proximité entre la T. C. D. d'un système binaire et les températures d'ébullition de ses constituants est pour l'azéotropisme une condition favorable mais non suffisante et qui n'est d'ailleurs nécessaire que pour un grand écart azéotropique*. Les grands écarts étant on le conçoit aisément, exceptionnels (l'écart est ∽ en raison inverse du nombre des systèmes ayant cet écart) [cf. *Seconde partie*], il est inexact que l'az. (du 1er genre) soit presque toujours l'indice de la proximité d'un domaine de démixtion (2); c'est, nous l'avons dit [n° 21], ce que constate l'expérience.

Envisageons maintenant le cas où les constituants du système binaire sont rapprochés dans la suite de Rothmund et se trouvent parmi les premiers éléments de cette suite. Ils sont alors tous deux très associés et parfaitement miscibles entre eux; si donc il y a proximité entre les points d'ébullition des constituants, on pourra avoir un grand écart az., bien que le point extrémant de l'isobare soit loin de la T. C. D. (ce qui confirme la conclusion de l'alinéa précédent). C'est le cas des systèmes [alcool allylique, eau] (527) (L.), [alcool P, eau] (528), qui sont az. de 1re espèce, et du couple [eau, acide formique] (2040), qui a un minimé de tv.

Enfin, si les constituants du système se trouvent tous deux parmi les derniers termes de la suite de Rothmund, ils sont parfaitement miscibles entre eux et comme, s'ils sont associés, ce n'est que dans une très faible mesure, l'az. est peu probable. C'est ce qui a lieu pour les systèmes formés d'un hydrocarbure et d'un dérivé halogéné; nos recherches ont prouvé qu'ils sont, en effet, très rarement az. (cf. la *Table*).

Il y aurait lieu de préciser et de compléter la suite A, de manière à avoir la liste des

---

(1) D'après les données de Drude [*Z. ph. Ch.* 23 (1397), p. 267], la suite des substances rangées par ordre de constante diélectrique décroissante coïncide, dans les grandes lignes, avec la série de Rothmund, donc aussi avec la série A. Cela s'explique par le fait que la constante diélectrique, comme beaucoup d'autres mesures physiques, dépend du degré d'association.

(2) L'erreur de Timmermans [cf. n° 21, note 1, p. 20] revient donc à peu près à avoir pris une loi pour sa réciproque. Voici par quelle voie il aura été amené à verser dans cette erreur. Son attention fut attirée par les expériences que nous fîmes, en 1909, sur d'assez nombreux systèmes az. formés par un alcool ou un acide et un hydrocarbure. Or, certaines de ces substances, vu leurs positions relatives dans la suite de Rothmund, réunissaient précisément les conditions pour que leurs mélanges az. fussent voisins de la démixtion. C'est ce qui se produisit effectivement et T., utilisant les quelques résultats de ces recherches très partielles comme s'il avait consulté à peu près le suffrage universel... aura conclu du particulier au général.

substances volatiles rangées par ordre de grandeur décroissante du degré d'association. Une telle Table, nous en avons la conviction, jouera dans la physico-chimie de l'avenir, un rôle théorique et pratique primordial.

25. L'azéotropisme pour les différentes couples de fonctions chimiques. — Suivant MERRIMAN [*403*, p. 1792] les courbes (*p, t*) des liquides associés ont une tendance à couper les courbes (*p, t*) des liquides normaux, de sorte que, invoquant la règle de Bancroft [n° **20**], cet auteur conclut que : « si *un* constituant d'un système binaire est anormal et si la différence Δ entre les temp. d'ébullition des substances ne dépasse pas 50°, l'az. est presque certain ». A cette proposition il y a lieu d'opposer une double objection.

D'abord, comme l'énoncé le laisse entendre, l'association ne serait favorable à l'az. que si elle n'a lieu que pour un seul constituant. Or, l'expérience constate et le raisonnement prouve [n° **23**] que si les constituants sont tous deux anormaux, on a une circonstance propice à la production du phénomène. L'énoncé de Merriman semble donc trop restrictif à ce point de vue. Mais il ne l'est pas assez à un autre : l'auteur ne fait pas, ce qui est cependant indispensable, dépendre du degré d'association la limite supérieure, ∇, de Δ, compatible avec l'az. Le chiffre de 50° est bien approximativement exact pour les couples (acide formique, dérivés halogénés), (alcools M, É; dérivés halogénés), (alcools M, É; hydrocarbures), (cétones-éthers sels, hydrocarbures), mais il est tout à fait faux pour la très grande majorité des systèmes qui remplissent la condition d'association (cf. la *Table*).

Il serait malaisé, au point actuel de la Science, de faire intervenir quantitativement l'association moléculaire et il est présomptueux de vouloir englober tous les cas dans un énoncé unique. Selon nous, le mieux, pour étudier expérimentalement l'az., dans l'état de nos connaissances, c'est d'envisager deux à deux (en supposant qu'il s'agisse des systèmes binaires) toutes les fonctions chimiques, simples ou mixtes (1). C'est cette méthode qui a dirigé nos recherches expérimentales et c'est suivant ce principe qu'est dressée la *Table* (procédant par listes partielles).

Les données de l'expérience sont, il est vrai, encore bien insuffisantes pour permettre d'assigner ∇ pour toutes les couples de fonctions chimiques. Toutefois, pour certaines d'entre elles, nous avons pu déterminer cette limite à moins de 3 ou 4 degrés près, ce qui permet de prédire l'az. pour une très grande partie des systèmes binaires.

En outre, nous formulons, dans quelques cas, des lois empiriques pour les coordonnées az. (cf. la *Table*); certaines de ces expressions (notamment celles données par les mélanges des premiers alcools avec les dérivés halogénés) [cf. liste **47**] donnent, à quelques dixièmes de degré, d'autres à 1° près, la temp. az.; pour la conc. les renseignements sont moins précis : rarement on peut espérer l'avoir à 1 °/₀ près, mais assez souvent on l'obtient à quelques °/₀. — Pour d'autres constantes az., variations de temp. et de volume à la mixtion, nous donnons un aperçu qui peut être utile.

Que se passe-t-il si les constituants du système ont les mêmes fonctions chimiques? Une parenté chimique très étroite, c'est, on la vu [n° 3], la condition que YOUNG donne comme nécessaire et suffisante pour que les isothermes soient à peu près rectilignes. C'est donc une circonstance très défavorable à l'existence de l'az. (2). *Si les constituants ont les mêmes*

---

(1) Les soudures multiples doivent être considérées comme étant des fonctions chimiques. Pour ce qui est de la double soudure, son influence, au point de vue az., varie suivant les fonctions qu'elle accompagne; par exemple, dans les systèmes (alcools, hydrocarbures) [liste **58**], elle semble diminuer l'écart. Il y aurait une étude particulièrement intéressante à faire dans cette voie.

(2) D'après HAYWOOD [*217*, *219*] (nous traduisons) : « le rapprochement entre les points d'ébullition des constituants est moins favorable à l'az. que ne lui est défavorable une parenté chimique étroite. » HOLLEY [*422*, p. 457; *223*, p. 1058] confirme que « la constitution chimique joue un rôle plus important que la proximité des temp. d'ébullition des liquides mélangés ». Ces phrases, qui satisfont peut-être les chimistes de la vieille École (assez peu difficiles sous le rapport de la clarté des idées) sont vides de sens ; elles ressemblent à la suivante : un mètre cube est plus grand qu'un mètre carré! Tout ce que l'on peut dire, c'est que, toutes



fonctions chimiques l'azéotropisme est par conséquent très peu probable. Il ***ne pourra exister que si la différence Δ entre les températures d'ébullition des constituants du système ne dépasse pas quelques degrés; mais l'écart azéotropique sera toujours faible*** (1).

Par contre, dans les systèmes az. où Δ atteint les plus grandes valeurs connues (l'écart étant très faible), par exemple dans les systèmes : [eau, acide butyrique] (107), [éther, eau] (1708), où Δ = 63°5 et 65°4, les constituants sont très différents au point de vue chimique (2).

Signalons aussi, avec Haywood [*217*], que si, dans des systèmes binaires, un constituant commun est associé à des substances chimiquement voisines, les isobares d'ébullition sont très semblables d'un système à un autre [cf. nº **41**].

Enfin notons que l'az. n'existe pas seulement dans la chimie du carbone. Moissan et O'Farrally [*411/5*], étudiant la miscibilité et l'allure de la distillation de systèmes binaires de métaux, constatent qu'ils peuvent aussi présenter le phénomène de démixtion [nº **21**] et être az., comme par exemple le système [Cu, Sn] (1996), ou non, comme (Sn, Pb) (1997).

26. Cas d'azéotropisme de seconde espèce. — L'expérience constate nettement que l'az. du 2e genre est moins fréquent que celui du 1er genre, tout en n'étant pas rare [cf. nº **23**]. On a cru longtemps que la majorité des cas de tv. minimée étaient fournis par des systèmes dont un constituant est un acide et dont l'autre a un caractère plus au moins basique (cas des amines) [liste **300**], ce qui provoquerait une combinaison plus ou moins stable [on verra, au nº **28**, qu'il se forme souvent, dans les mélanges az. de 2e espèce, une certaine quantité de composé additionnel). Avant nos recherches, on ne connaissait que quelques exceptions, dont les plus importantes étaient données par les systèmes [acétone, chloroforme] (2107), [acétate de M, chloroforme] (2140). Or, nous avons constaté que les phénols (substances se trouvant dans la région médiane de la série de Rothmund) donnent des mélanges az. de 2e espèce très marqués avec les alcools [liste **308**], les aldéhydes [liste **310**], les amines [liste **313**], les cétones [liste **316**], les éthers sels [liste **323**], les cétones-éthers sels [liste **327**]. Il en est de même (L.) pour les systèmes (acides, cétones) [liste **314**] et pour quelques couples (cétones, dérivés halogénés) [liste **301**], (dérivés halogénés, éthers sels) [liste **318**], (dérivés halogénés, hydrocarbures) [liste **319**].

Un très remarquable système az. de 2e espèce, c'est la solution aqueuse d'acide

---

choses égales d'ailleurs, la décroissance de Δ augmente la probabilité de l'existence de l'az. (une courbure de plus en plus faible de l'isotherme pouvant extrémer) et qu'une étroite parenté chimique entre les constituants est une circonstance défavorable.

(1) Par ex., sont non az. les systèmes (L.) : (alcools P, B. 2.) (244), (diméthylaniline, méthylaniline) (907), (menthone, camphre) (997), (iodure d'É, CCl^4) (1177), (chlorobenzène, bromobenzène) [Young] (1195), (*p.* chlortoluène, pentachloréthane) (1200), (formiate d'É, acétate de M) (1729), (propionate d'É, acétate de P) (1739), (xylène *p.*, xylène *m.*) (1924), (mésitylène, pseudocumol) (1928). Dans la plupart de ces systèmes, la différence entre les temp. d'ébullition des constituants ne dépasse pas 2 à 4°. — Sont az. (L.) : [bibromure d'éthylène, chlorbenzène] (1192), [perchloréthane, bromtoluène *p.*] (1202), où un constituant appartient à la série aliphatique, et [benzène, cyclohexane] (1908), [cymène, carvène] (1930), où il n'en est pas ainsi. (Cf. la *Table*).

(2) On pourrait poser la question de savoir s'il existe des substances volatiles qui ne sont az. avec aucun autre corps. Mais on voit que la réponse devrait être négative. En effet, étant considérée une substance volatile, il est toujours très probable, sinon certain, de pouvoir l'associer à une substance telle que leurs points d'ébullition coïncident pratiquement. La question reviendrait donc à trouver des liquides formant, avec toutes les substances de même volatilité, des systèmes à isobares ou isothermes pratiquement rectilignes (et horizontales). Or, cela n'est guère possible, en vertu de ce que nous avons vu au sujet des relations entre l'az., la série de Rothmund et l'association moléculaire. Du reste, au point de vue expérimental, la question n'a guère de portée, puisque le nombre des substances, même volatiles, s'accroit tous les jours et est quasi-indéfini. — Mais s'il s'agissait de plus de deux constituants et notamment des systèmes quaternaires, la réponse pourrait bien être affirmative, car les conditions d'existence de l'az. deviennent très restrictives et difficiles, sinon impossible, à remplir quand le nombre des constituants s'accroit [cf. nº **16**]; il faut notamment qu'il n'y ait pas 2 constituants de mêmes fonctions chimiques, que tous les points d'ébullition soient suffisamment voisins, qu'il n'y ait pas de réaction, etc. Mais nous répétons que cette question n'a guère de portée pratique.



formique (2040). Rappelons que l'eau, prototype des corps hydroxylés, donne avec la plupart des liquides qui ne réagissent pas avec elle, des mélanges quelquefois az. de 1re espèce et plus souvent pseudo-az. La façon dont elle se comporte avec l'acide formique n'en est que plus curieuse. Cet acide est du reste le seul à agir ainsi : l'acide acétique (104) ne donne pas d'az., l'acide propionique (105) en fournirait selon nous [1], pour les acides butyriques (106/7) le fait est certain, pour l'acide isovalérique (108) et les suivants il y a hétérogénéité à l'ébullition. L'acide formique joue donc dans la série un rôle à part, formant nettement exception (et c'est ce que confirme l'étude du chimisme de cette substance). Cela arrive, nous l'avons dit, dans plusieurs séries chimiques, mais à notre connaissance le couple (eau, acides de la série formique) est le seul où l'on puisse observer le renversement signalé.

27. Applications des lois empiriques d'azéotropisme des diverses couples de fonctions. — Il y a bien des substances dont on ne connait le point d'ébullition qu'approximativement, parce qu'elles n'ont pas encore pu être obtenues dans un état de pureté suffisante. Or, fait qui s'explique, il arrive qu'elles forment, avec d'autres corps convenablement choisis, des mélanges az. qui peuvent être isolés plus aisément et dont la temp. d'ébullition est nette, même en partant de constituants impurs. Utilisant, dans ces conditions, la loi empirique relative aux fonctions chimiques des deux substances mélangées [cf. n° 26; *Table*], on peut obtenir, par un petit calcul, la temp. cherchée; et si l'on a considéré plusieurs systèmes az., on peut faire des vérifications ou prendre une moyenne des chiffres trouvés. Nous avons appliqué cette méthode à divers corps : bromoforme, cyclohexanol, mésitylène, pseudocumol, pinène α, etc., etc.

Souvent aussi, du mélange, il est possible d'extraire à l'état de pureté (par exemple par démixtion) la substance intéressante, et l'on peut alors obtenir *de visu* le point d'ébullition cherché; cette méthode est plus directe, mais peut-être moins élégante.

Une application plus digne d'intérêt est celle-ci : *de l'ensemble de lois empiriques d'azéotropisme* (supposées bien déterminées) *on peut déduire un procédé d'analyse fonctionnelle des liquides volatils*, complément de la méthode des solutions diluées de Raoult. Celle-ci fournit bien, en effet, le poids moléculaire, mais elle ne donne aucun renseignement sur la structure, tandis que la méthode que nous proposons est susceptible, elle, de déceler les fonctions chimiques (y compris les soudures multiples) : il suffit de déterminer le point d'ébullition du liquide à analyser, ainsi que les constantes du système az. qu'il forme avec d'autres substances bien étudiées (dans l'état actuel des connaissances, ce sont les acides, les alcools, les cétones, les dérivés halogénés, les éthers sels, les hydrocarbures, les phénols, etc.), et de points d'ébullition voisins; d'examiner alors, parmi les diverses lois, celles auxquelles les constantes correspondent; d'où la structure cherchée. Inutile de donner d'exemple.

L'inconvénient de cette méthode est d'exiger au moins sept à dix grammes de substance, qu'il n'est pas toujours possible de récupérer. Malgré cela, le procédé pourra rendre, dans beaucoup de circonstances, croyons-nous, de sérieux services, lorsque les données expérimentales, actuellement encore fort incomplètes, seront multipliées et précisées [2].

28. Les mélanges azéotropiques sont-ils des composés ? — A l'époque de Bineau, on avait trouvé (mais sans connaitre leur vraie signification) [cf. n° 5] plusieurs mélanges az. formés d'acides aqueux. Bineau [35] constata nettement la constance de la temp. d'ébullition de ces solutions et il crut observer, ainsi que d'autres chimistes le firent plus tard, que la

---

(1) Suivant Konovalov il n'y aurait pas az. Mettons que le phénomène soit douteux; il n'en est pas moins certain que l'isotherme (p, x) est à peu près horizontale dans un grand intervalle, ce qui n'a pas lieu pour l'acide acétique et les acides suivants.

(2) Pour les substances non volatiles mais congelables, on pourrait, du moins théoriquement, imaginer une méthode analogue, en faisant pour la fusion ce que nous avons fait pour l'ébullition. Mais on conçoit que le procédé ne serait guère applicable pratiquement.



composition du distillat satisferait à des proportions moléculaires. Comme la fixité du point d'ébullition sous pression constante (ou de la tv. à temp. invariable) fut, encore à cette époque, regardée comme un signe de composition chimique bien définie, BINEAU [*35*] crut qu'on avait affaire en l'occurrence à des hydrates d'acides, peu stables et se décomposant dans la phase vapeur (1). Par exemple, il considéra comme l'hydrate $HCl\,(H^2O)^6$ le mélange (2035), de tv. et conc. invariables, obtenu, au bout d'un certain temps, par évaporation, à temp. ordinaire, d'une solution aqueuse de HCl (2).

En général, *on argua, pendant longtemps, que tout mélange azéotropique serait un vrai composé*. Les mesures de conc. ne correspondaient pas toujours exactement (tant s'en faut!) à des proportions moléculaires aliquotes, mais obsédé que l'on était par l'idée qu'on avait affaire à des combinaisons, on donnait volontiers un coup de pouce (cas de [HCl, H^2O]). Vraiment, cela n'était guère scientifique! Ce qui est encore plus grave, c'est que, faisant fi de la possibilité des coïncidences, on concluait d'une hypothèse à sa réciproque!

Dès 1860, ROSCOE (et DITTMAR) [*530*; *523*; *524*, p. 353; *525*] constatèrent, dans des expériences très soignées, que *la concentration azéotropique varie avec la pression* (ou avec la temp.), dans le cas des solutions aqueuses des acides chlorhydrique ou nitrique. Par exemple, pour la soi-disant combinaison de Bineau, ils observèrent que la conc. varie avec la temp. d'évaporation. Or, la composition d'un corps défini ne change pas avec la pression à laquelle on le soumet. Plus tard, KONOVÁLOV [*271*, *278*], YOUNG et FORTEY [*716*, p. 726], HOMFRAY [*227/8*], WADE et MERRIMAN [*680*] *et alii* vérifient, sur des systèmes az. des deux genres, que la conc. az. varie avec la pression. Ayant fait quelques mesures, nous n'avons pas trouvé une seule exception (3).

GUTHRIE [*205*] observa que les mélanges à tv. minimée se forment avec dégagement de chaleur et contraction; nous avons fait la même constatation [cf. *Table II* et le n° 18], qui est favorable à l'idée de combinaison dans le cas d'az. de 2e espèce.

Les partisans de la « théorie des hydrates » ne s'étaient pas laissés convaincre par les expériences de ROSCOE. Par exemple, le grand chimiste russe MENDELEÉV s'est toute sa vie rattaché à la dite théorie [*400/1*] et il s'est efforcé d'en démontrer le bien fondé par des recherches [*399*] sur le pouvoir réfringent des solutions binaires aqueuses. Il faut, en vérité, se garder de tomber dans l'erreur inverse de celle commise par BINEAU et consorts. Comme il arrive souvent, après avoir été trop loin dans un sens, on alla trop loin dans l'autre : Ainsi que l'indique ZAWIDZKI [*726*, p. 160], les recherches de ROSCOE ne tranchent pas la question, car *il se peut que la mesure dans laquelle s'effectue la combinaison dépende de la température* (4). En d'autres termes, la dépendance entre la conc. az. et la pression ne

---

(1) Plus tard, CALM [*67*] trouva que la densité de vapeur de la combinaison de Bineau ne correspond pas du tout à l'hydrate; mais cette constatation n'a guère d'intérêt, BINEAU ayant déjà signalé que l'hydrate se défait.

(2) FRIEDEL [*l. c.*], opérant à — 2°, indiqua [*170/a*], pour le mélange }oxyde de M, HCl{ (2042), la formule $C^2H^6O\,(HCl)^2$. — CHANCEL [*88*, p. 662] ayant constaté la constance de la temp. d'ébullition d'un mélange [alcool P, eau] (528), crut à la formation d'un hydrate, bien que CO^3K^2 enlève de l'eau au mélange. Pour les alcools É, B. 3. et isopropylique, qui sont az. avec l'eau, on eut la même idée; pour le dernier alcool, on alla même jusqu'à parler de 3 et 4 hydrates! Etc. — THORPE [*623*] montre que l'alcool isopropylique ne forme pas la combinaison décrite par CHANCEL; et, plus généralement, YOUNG et FORTEY [*716*, p. 726] apportent des arguments péremptoires contre la thèse de la formation d'hydrates dans tous les mélanges [alcools, eau].

(3) Sur les systèmes : 27, 42, 76, 144, 173, 314, 321, 348, 410, 443, 605, 712, 736, 839, 1160, 1352, 1361, 1375, 1419, 1529, 1596, 1637, 1752, 1814, 1834, 1965, 2022, 2061, 2169.

(4) C'est évident! Fallait-il donc les assauts furieux de plusieurs générations de savants pour arriver à renverser un obstacle si minuscule? *Nascitur ridiculus mus!* Que de détours pour atteindre la vérité! Il est réellement instructif de voir à quels errements furent exposés, au sujet de l'interprétation des données de l'expérience, les chimistes de la vieille École, esprits nébuleux parce que privés d'une culture mathématique sérieuse.



prouve nullement que le mélange ne contienne pas de composé additionnel; *tout ce qu'on peut affirmer, c'est que la concentration ne correspond généralement pas à la composition de la substance formée.* C'est la conclusion élémentaire générale qui se dégage des résultats expérimentaux acquis à présent.

D'un travail [*635*] sur la chaleur latente de vaporisation [cf. n° **19**], Tyrer conclut que l'existence de l'az. de seconde espèce implique la formation d'un « solvate », mais non que sa composition soit celle du mélange az. Cet auteur trouve dans l'étude de la chaleur de vaporisation des mélanges az., comparée à celles des constituants, un critère d'existence de « solvates » (1).

Konoválov [*281*] admet que quand l'isotherme s'écarte fort de sa corde, que ce soit au-dessus ou au-dessous, il y a combinaison jusqu'à un certain équilibre; mais l'argument qu'il apporte en faveur de cette thèse est infirmé par Wroczynski [*693*]. — Zawidzki [*726*] et Dolezalek [*113*] n'admettent de combinaison que si l'isotherme est négative (2).

D'après Ostwald [*Lehrb.*, p. 313], *si les points d'ébullition et de fusion sont tous deux fixes, on a bien affaire à un individu chimique. Pour plusieurs mélanges azéotropiques du 2e genre la courbe de congélation annonce la formation d'un composé additionnel.* C'est le cas notamment pour les systèmes formés d'un acide et d'une substance à caractère plus ou moins basique, comme les bases organiques (3), et pour les solutions aqueuses d'acides inorganiques [cf. Ostwald, *429*, pp. 649/50].

Pour quelques systèmes à isothermes négatives, étudiés avant lui, Tsakalotos [*631*], considérant notamment la courbe de congélation, conclut que l'allure négative des isothermes ne correspond pas toujours à la formation de composé additionnel (4).

D'après Ostwald [*430/1*], *la constance de la concentration azéotropique, dans un intervalle fini de température* (dans ce cas il y a *hylotropisme*, suivant la terminologie de cet auteur), suffit pour qu'il y ait combinaison. Mais Zawidzki [*729*] observe que la condition ne peut être réalisée que si le rapport entre les tv. des constituants purs est lui-même invariable dans cet intervalle, ce qui est bien peu probable.

En vue de décider si un mélange az. contient une combinaison, on peut avantageusement mesurer, comme le fait Homfray [*227/8*] (5), le pouvoir réfringent moléculaire, qui est, à côté de la rotation magnétique moléculaire, la propriété physique la plus importante au point de vue de la structure chimique. Mathews et Cooke [*392*] trouvent un critère dans la mesure de la viscosité.

Nous verrons plus loin [n° **42**], en ce qui concerne l'existence de combinaisons dans les systèmes à isothermes non rectilignes, quelle est la théorie de Dolezalek et comment van Laar l'a combattue.

---

(1) Il trouve ainsi qu'il y a des « solvates » dans les 4 mélanges az. considérés par lui [cf. n° **19**, note (3) de la p. 18].

(2) Dans le cas d'isotherme positive, le nombre total des molécules augmenterait par la combinaison, vu que les constituants purs sont associés [cf. n° **23**] et que le degré d'association décroit par la combinaison.

(3) Dans le système [pyridine, acide acétique] (2046), il y a combinaison mais décomposition partielle à l'ébullition, comme le constatent Gardner [*176*], André [*9/11*]. Il en est de même pour le couple [eau, pyridine] (1726), où au moins 96 % du composé additionnel se décompose à l'ébullition, d'après Goldschmidt et Constam [*194*].

(4) Il y a combinaison pour les systèmes [acétone, chloroforme] (2107), (éther, chloroforme) (2153), mais pour la solution aqueuse d'acide formique (2040) [*631*, p. 670] il y a exception, malgré l'az. La courbe de congélation ne présenterait, comme le constate Kremann (en 1907), aucune particularité correspondant à la cristallisation d'une combinaison (cependant van Laar, qui est adversaire radical de la théorie des hydrates, reconnaît qu'ici il y aurait bien combinaison [cf. n° **42**]). Il se peut que, dans ce cas, l'az. soit causé par la dissociation électrolytique presque totale de l'acide en solution aqueuse (Aten). [C'est, en tous cas, bien à tort que la plupart des Traités, même récents, de chimie, se copiant souvent naïvement l'un l'autre, affirment la formation de l'hydrate 4 CO^2H^2, 3 H^2O !]. — Pour d'autres exemples, nous renvoyons à la *Table*. — Il y aurait lieu de faire des expériences sur les nombreux systèmes az. du 2e genre découverts par nous.

(5) Pour les systèmes : (acétaldéhyde, eau) (875), [eau, ac. formique] (2040), [alcool É, propionitrile] (769).



29. Vitesse de la variation de la concentration azéotropique sous l'influence de la compression. — Comme l'a constaté ROSCOE, la conc. az. (extrémant la temp. d'ébullition pour une pression donnée) varie [nº 28] lentement, mais continûment, avec la pression (ou avec la temp.). Quelquefois le déplacement est assez rapide, comme c'est le cas pour la solution aqueuse d'acide formique (2040). Mais *le plus souvent l'azéotropisme ne disparait pas avant la T. C. V.* (¹).

VAN DER WAALS [*668*] établit du reste, par le calcul [cf. *Seconde partie*] que si une isotherme a un maximé, toutes les autres en ont aussi depuis la courbe de congélation jusqu'à la région critique des vapeurs (²).

Il arrive cependant que l'az. n'ait pas lieu pour toute pression: c'est, comme l'observent KONOVÁLOV [*271*, *277*], YOUNG [*716*, p. 735], WADE et MERRIMAN [*680*], le cas pour la solution aqueuse de beaucoup d'alcools. Ces auteurs ont mesuré avec grande précision la vitesse de variation de la conc. az. pour quelques systèmes (³).

Bien rares sont les cas exceptionnels où la conc. az. n'est pas fonction de la temp. (ou de la pression). Il y a, par exemple, les mélanges d'antipodes optiques; la conc. doit être alors 50 %, d'après la théorie; mais on n'a pas encore beaucoup étudié expérimentalement de tels mélanges, au point de vue de leur distillation.

Bien que les données relatives aux isothermes (p, x) à maximé soient nombreuses, les renseignements concernant le déplacement de l'extrémant sont rares. Pour le minimé, c'est l'inverse, du moins pour les systèmes étudiés avant nous (⁴). Il y a toutefois très peu de données allant jusqu'au P. C. V., et la plupart de celles qu'on possède sont douteuses à cause des actions chimiques. Il y aurait donc lieu de faire des recherches expérimentales complémentaires, notamment sur les nouveaux systèmes az. que nous signalons.

30. Sens du déplacement de la concentration azéotropique. — La question du sens de la variation est traitée analytiquement par KUENEN [*300*, p. 114] et par VAN DER WAALS KOHNSTAMM [*673*, pp. 163/6]. Cf. notre *Seconde partie*.

D'expériences fort soignées, MERRIMAN [*403*] (⁵), qui opère sous une vingtaine de pressions, croit pouvoir conclure que (⁶) : *sous l'influence de la compression, la température azéotropique s'éloigne du point d'ébullition du constituant le plus volatil.*

En ce qui concerne la conc. (qui varie, en général, avec le rapport $p_1 : p_2$), MERRIMAN

(¹) Par exemple, pour le système [oxyde de M, HCl] (2042), l'az. du 2ᵉ genre, subsiste jusque dans le domaine critique. Il y a ici association moléculaire [cf. nº 23] à un degré élevé et la mixtion développe une grande quantité de chaleur, même, comme le constate FRIEDEL [*170*], sur les substances vaporisées. Le système [alcool P, eau] (528) est aussi az. jusque dans la région critique.

(²) Comme nous le verrons [nº 32], les critères d'existence d'un extrémé de la T. C. V. sont les mêmes que les conditions analytiques de l'az.

(³) Pour le mélange [acétone, chloroforme] (2107) l'extrémant se déplace suffisamment vite (vers l'acétone) pour que l'az. n'ait plus lieu à la temp. critique, comme le constatent KUENEN et ROBSON [*302*, p. 121] et KUENEN [*300*, p. 117]. Quant au système [eau, acide formique] (2040), déjà cité plus haut, la variation est telle qu'on peut être à peu près certain, qu'à une temp. suffisamment élevée, le minimé disparaîtra (du côté de l'acide) [cf. nº 30]. — ZAWIDZKI [*728*] constate que, pour le système [alcool P, iodure d'amyle] (423), l'az. disparaitrait probablement à temp. suffisamment basse.

(⁴) Cela s'explique par l'intérêt que présente le chimisme de beaucoup de systèmes az. de 2ᵉ espèce. Point n'est besoin du reste de connaitre toute entière l'isotherme à minimé pour pouvoir isoler le mélange az., soit comme résidu non distillé, soit en faisant passer de l'air sec isotherme, comme le fit ROSCOE (*l. c.*) pour HCl aqueux.

(⁵) MERRIMAN [*402/3*] insiste sur l'importance d'une étude approfondie de l'ébullition isobare, sous diverses pressions, des solutions aqueuses d'une série d'alcools. On pourrait ainsi trouver, dit-il, une explication théorique de l'existence de l'az. Si nous l'interprétons bien, cet auteur semblerait n'avoir pas eu connaissance des travaux des mathématiciens, qui ont jeté déjà de si vives lueurs sur le phénomène. Cf. *Seconde partie*.

(⁶) Nous formulons les énoncés sous une forme légèrement différente de celle de Merriman.

[*403*] énonce (1) cette loi : ***la compression fait croître la concentration azéotropique du constituant pour lequel la dérivée de la pression par rapport à la température est la plus grande*** (2).

Roozeboom [*509*] avait déjà énoncé cette règle empirique à peu près sous la forme suivante : la conc. d'un mélange az. de 1re espèce se déplace, par élévation de la temp., dans le sens du constituant dont la courbe de tv. (*p*, *t*) est la plus ascendante. [Cf. Zawidzki, *729*].

Cette loi s'est verifiée pour bien des mélanges (3), mais on a constaté aussi des exceptions (4).

D'une manière plus générale, en ce qui concerne les systèmes quelconques [c'est-à-dire az. ou non], partant d'une expression de Kirchhoff et appliquant le principe de moindre contrainte, Vrevskij [*648; 649a*, p. 704; *650; 654*, pp. 553/4] démontre qu'*une élévation de température fait croître dans la vapeur la concentration* (5) *du constituant dont l'évaporation exige la plus grande énergie* (6). Cette loi avait déjà été établie par Margules [*370*]. Une démonstration très générale a été donnée par Masing [*391*, p. 226]. La loi se vérifie pour les solutions aqueuses des alcools M (523), É (524) et P (528); en effet, comme il résulte d'expériences précises [*647, 653*] de Vrevskij [*654*, p. 532], sous l'influence d'une élévation de temp. la conc. de la vapeur en eau croit pour les deux premiers systèmes et décroît pour le dernier (7). En particulier [Vrevskij, *648/50*; *653*, p. 28], pour le système [alcool É, eau] (524), la conc. az. en eau s'accroît par élévation de la temp. (ce qui concorde avec l'indication de Merriman). C'est l'inverse pour le système [alcool P, eau] (528).

Rosanov et Easley [*519; 520*, p. 646/9] utilisent une relation de Duhem-Margules [n° 36] pour discuter l'influence de la temp. (8) sur la conc. de la vapeur (9).

---

(1) Merriman formula d'abord [*402*] cette loi : la compression fait décroître la conc. az. du constituant le plus volatil; ce que confirmerait un travail de Forster et Withers [*169*]; mais comme elle n'est valable pour le mélange }acétate d'É, alcool É{ (550) qu'au-dessus d'une certaine pression, Merriman fut amené [*404*, p. 1807] à rectifier l'énoncé primitif.

(2) A ce sujet, l'auteur rappelle que, conformément au théorème de Bancroft [n° **20**], des liquides ayant à peu près même $\frac{dp}{dt}$ ne forment pas de système az.

(3) Par exemple, pour les systèmes : }alcool P, eau{ (528) [Konoválov, *271/3;* Young et Fortey, *716*], }alcool É, propionitrile{ (769) [Merriman, *404*, p. 1808], }alcool É, benzène{ (659) [Ryland, *l. c.*], }toluène, acide acétique{ (132), }sulfure de carbone, acétone{ (1047). La conc. az. de la substance soulignée s'accroît quand la pression diminue.

(4) Roozeboom [*l. c.*] signale l'exception }CS^2, alcool É{ (515), où la variation aurait lieu du côté du sulfure, bien que la courbe (*p*, *t*) de l'alcool soit la plus ascendante. [Toutefois les expériences y relatives ne sont pas très sûres.] — Une autre exception aurait lieu pour }benzène, acide acétique{ (127). Merriman [*l. c.*] signale la suivante }alcool É, eau{ (524), où la conc. az. en eau augmente par compression. Zawidzki [*726, 728, 730*] étudie, à diverses temp., les systèmes [toluène, ac. acétique] (132), [iodure d'É, alcool P] (406). Pour le système [alcool P, iodure d'amyle] (423), il constate [*728*] que quand la temp. monte la conc. az. en alcool P augmente.

(5) En ce qui concerne la dépendance entre la conc. de la vapeur et la temp., il n'y a que bien peu de données antérieures à Vrevskij. — Brown [*49*, p. 315], étudiant le système (CS^2, CCl^4) (1247) aux pressions 760 et 430, conclut que la conc. de la vapeur ne dépendrait pas de la temp. pour une conc. déterminée du liquide. Suivant Roozeboom [*509*, p. 66], on ne doit pas généraliser ce résultat.

(6) Cette propriété est encore généralisée par Vrevskij [*654*, pp. 585/6] : *Dans tous les cas d'équilibre entre phases de conc. variables, toute élévation de temp. conservant le volume de la phase qui se forme avec développement de chaleur, entraîne une augmentation de la conc. du constituant dont le changement d'état consomme le plus d'énergie calorifique.*

(7) Vrevskij observe aussi [*654*, p. 578] que les tv. des alcools M et É croissent moins rapidement entre deux temp. que la tv. de l'eau, et que l'inverse a lieu pour l'alcool P. De cette constatation, ainsi que d'une théorie qu'il fonde et dont nous dirons un mot plus loin [n° **41**], Vrevskij conclut que le changement d'équilibre entre le liquide et la vapeur a lieu dans un sens qui est indiqué par la variation des propriétés physiques des constituants purs [cf. *654*, p. 577]. Vrevskij établit ainsi, du moins implicitement, une proposition générale, qui englobe la loi empirique de Merriman.

(8) Vrevskij [*654*] promet de discuter leurs conclusions dans un futur article.

(9) Pour le système (CCl^4, benzène) (1430), la vapeur s'enrichit en b. quand la temp. monte; pour le système

Vrevskij [*649/50; 653; 654*, pp. 563/6] prouve que : ***dans les systèmes azéotropiques, sous l'influence d'une variation de température, la concentration de la vapeur et la concentration azéotropique varient dans le même sens ou en sens inverse suivant que l'azéotropisme est du premier ou du second genre*** (1).

Combinant les deux énoncés précédents, Vrevskij [*650; 654*, p. 569] conclut que : ***dans les mélanges azéotropiques, sous l'influence de l'élévation du point d'ébullition, le constituant dont l'évaporation exige la plus grande énergie*** (autrement dit, dont la chaleur de vaporisation moléculaire dans le mélange est la plus grande) ***voit sa concentration augmenter ou diminuer suivant que la tension de vapeur est maximée ou minimée.***

31. Surfaces (p, t, x). — La surface (p, t, x) a fait l'objet de quelques travaux intéressants, parmi lesquels il faut citer en première ligne ceux de Kuenen (2). Cette surface, que nous appelerons, avec Duhem [*147/9, etc.*], *surface-limite*, se compose de deux nappes qu'on dénommera *nappe d'ébullition* et *nappe de condensation* (3). Elles se raccordent en la *ligne critique*. Au-dessous de la nappe d'ébullition le système est entièrement liquide; si l'on arrive sur cette nappe, une bulle de vapeur est en formation; si le point figuratif tombe sur l'autre nappe, la dernière goutte de liquide disparaît; ensuite il y a vapeur homogène. Si l'on introduit alors l'un des fluides, il y a dépôt de rosée. Donc : *la région d'équilibre entre les deux phases est représentée par la portion d'espace contenue entre les deux nappes de la surface-limite. Si le point figuratif sort de cette région, le système devient homogène, vapeur ou liquide suivant qu'on traverse la nappe de rosée ou la nappe d'ébullition.*

On peut se proposer d'étudier les intersections de la surface-limite par des plans orthogonaux aux axes coordonnés. Cela revient à étudier les isothermes [nos **4, 8**; cf. *673*, pp. 275/7], les isobares [nos **5, 6**; cf. *673*, pp. 280/4] et les courbes (p, t). Ces dernières (4) nous intéressent moins que les autres, mais nous devons néanmoins en dire un mot. Si l'on veut étudier la vaporisation ou la condensation d'un mélange fluide de conc. déterminée x, on l'enferme dans un tube de Cailletet et l'on fait varier la temp. et la pression. Le plan qui correspond à cette valeur de x coupe la surface-limite en deux courbes (p, t) qui se raccordent au point critique du mélange x. Pour $x = 0$ et $x = 1$, on a les courbes de tv. saturée des liquides purs. La projection sur le plan (p, t), que Duhem appelle la *ligne-limite*, se compose de deux branches, la *ligne d'ébullition* et la *ligne de condensation* (5), se raccordant en la projection du point critique. L'une des deux phases disparaît, et le système devient homogène, quand le point figuratif franchit la ligne-limite (6).

La temp. ayant atteint la valeur pour laquelle la première bulle de vapeur apparaît sous la pression donnée, il peut se faire [cf. nos **6, 8**] que le système passe en entier à l'état de vapeur, sous cette même pression, sans que la temp. s'élève davantage; il faut et il suffit que la bulle de vapeur qui apparaîtrait même conc. que le liquide au sein duquel elle se forme; il y a alors az. Dans ce cas, le point de rosée et le point d'ébullition coïncident. La ligne d'ébullition et la ligne de condensation d'un mélange az. sont tangentes l'une à l'autre en un point que nous appellerons, avec Duhem, *point de Gibbs-Konoválov* du

---

[CS^2, acétone] (1047), la conc. az. en sulfure diminue; pour (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437) la vapeur s'enrichit en chlorure.

(1) Vrevskij [*654*, pp. 566/9] vérifie cette loi sur ses propres données expérimentales [*653*] pour les systèmes, d'une part : [alcool É, eau] (524), [alcool P, eau] (528); et d'autre part (à l'aide de données obtenues en collaboration avec L. Scharlow et N. Zarawidskij, et qui feront l'objet d'une publication annoncée) pour les couples : [HCl, eau] (1035), [HBr, eau] (1036), [eau, acide formique] (2040). Par exemple, pour ces trois derniers, dont l'az. est du 2e genre, l'élévation de temp. fait décroitre la conc. az. en acide (ce qui est bien d'accord avec l'énoncé de Merriman).

(2) *Voir* les exposés de Bakhuis-Roozeboom [*509*], de van der Waals-Kohnstamm [*673*, pp. 255/89] et notre *Seconde partie*.

(3) Duhem dit *nappe de rosée* [*147*, pp. 350/4].

(4) Cf. Bakhuis-Roozeboom [*509*, pp. 81/3].

(5) Duhem (1902) dit *ligne de rosée*. Les Allemands disent *Taukurve*.

(6) Au sujet de l'intéressant phénomène de la *condensation rétrograde* [découvert, en 1880, par Cailletet, pour le système (air, CO^2), et retrouvé, en 1881, par van der Waals] et de la *c. r. de 2e espèce* (découverte, en 1893, par Kuenen [*287*, p. 389]), on consultera Ostwald [*428*, pp. 653/60] ou l'ouvrage de Kuenen [*300*] ou encore van der Waals-Kohnstamm [*673*]. Nous devons nous borner à ces renvois, sous peine de nous éloigner trop de notre sujet.

mélange de composition x. En faisant varier x, on obtient la *ligne de Gibbs-Konovâlov*. La ligne d'ébullition et la ligne de condensation, qui se touchent en un point de Konovâlov, sont aussi tangentes en ce point à la ligne de Gibbs-Konovâlov; enfin celle-ci touche aussi la ligne critique.

KUENEN [*300*, pp. 84/90; etc.] a étudié la « courbe des maximés » (1) du système [éthane, CO^2] (2000). Il existe probablement des cas où la courbe des maximés n'aurait qu'une très faible étendue [cf. n° **29**].

CAUBET a étudié d'une manière approfondie deux systèmes ayant des lignes de Gibbs-Konovâlov : [CH^3 Cl, SO^2] (2004) se distingue en ce qu'il en a deux, ce qui est tout à fait exceptionnel [cf. n^{os} **32, 39**], tandis que [oxyde azoteux, CO^2] (2001*a*) n'en a qu'une seule [*84,86*].

32. Conditions sous forme analytique de l'azéotropisme. Température critique minimée. Isothermes à plusieurs extrémés. — L'étude mathématique approfondie et détaillée de l'az. est réservée au tome II de l'ouvrage. Bornons-nous à signaler que, dans des travaux de haute valeur, GIBBS [*l. c.*], KONOVÁLOV [*l. c.*], DUHEM [*l. c.*], VAN DER WAALS (en 1897), KOHNSTAMM [*258; 259*, pp. 531/4; *262/3; 265*], VAN LAAR [*308; 311*, pp. 735/8; *313/20, etc.*], KUENEN [*300*, pp. 112 et s.], DALFSEN [*101*], SCHEFFER [*553, 555*], MASING [*391*, pp. 226 et s.], ROSANOV et EASLEY [*519; 520*, p. 649] et d'autres recherchent et discutent les conditions analytiques des extrémés de la tv. (sous temp. constante) d'un mélange binaire (2) de liquides (3).

Suivant la théorie de van der Waals [*668*, p. 20] (4), l'az. et l'existence d'un minimé de la T. C. V. (5) sont deux propriétés liées l'une à l'autre. En effet :

a) *La condition d'existence d'un extrémé de la T. C. V. est la même que celle de l'extrémé d'autre nom de la tension de vapeur.* Lorsqu'un système possède un extrémé de T. C. V., il doit donc, suivant les déductions de la thermodynamique [cf. n° 10], posséder un extrémé de même nom de la temp. d'ébullition [cf. KOHNSTAMM, *259*, p. 532; VAN LAAR, *313/20*];

b) *Les concentrations extrémant, l'une la tension de vapeur* [cf. KOHNSTAMM, *259*, p. 534], *l'autre la T. C. V., sont approximativement égales.* Cette loi se vérifie par exemple pour le système [éthane, CO^2] (2000), étudié par KUENEN.

---

(1) *Maximum-curve.*

(2) L'initiateur de la théorie thermodynamique des mélanges est GIBBS (1876/8), qui introduisit si heureusement dans la science la notion de *potentiel thermodynamique* [cf. KUENEN, *300*, p. 24 et s.]. Les conditions d'équilibre des mélanges peuvent s'obtenir en minimant cette fonction, ce qui généralise le critère de Lagrange Dirichlet (en Mécanique proprement dite); la condition est, en général, suffisante mais non nécessaire. — Dans une série de remarquables travaux (1887/94) [*135/8*] rassemblés dans son Ouvrage de 1899 [*142*], DUHEM poursuivit magistralement la théorie des mélanges binaires, à peu près dans la voie tracée par GIBBS, c'est-à-dire sur des bases exclusivement thermodynamiques. VAN DER WAALS (en 1890/9) [*668, etc.*; cf. n° **36**] arrive, au moins dans les grandes lignes, aux mêmes résultats que le mathématicien français; mais, d'après celui-ci, et contrairement à l'opinion de KOHNSTAMM, la théorie de van der Waals serait insuffisante pour trancher certaines questions qui se présentent dans l'étude des systèmes binaires. Nous verrons, au tome II, ce qu'il faut exactement en penser. Ajoutons toutefois que, suivant VAN LAAR [*311*], VAN DER WAALS [*668*, pp. 146/68] serait le premier à avoir donné une théorie exacte de ces mélanges. A notre avis, si l'on doit à l'illustre physico-chimiste hollandais la plus vive reconnaissance pour les grands services qu'il a rendus à cette partie de la Science, ce n'est pas une raison pour ignorer un géant comme DUHEM, qui a donné, avant VAN DER WAALS, une théorie rigoureuse et complète. Le chauvinisme, qui est antiscientifique, est un singulier ennemi de l'impartialité. — Pour les systèmes ternaires, voir VAN DER WAALS [*659, 669, 671*], MASING [*391*], etc.

(3) BAKHUIS-ROOZEBOOM [*509*, p. 328] et JONKER [*243*] traitent le cas où un constituant du mélange binaire se sublime. Cf. le T. II. — Du reste, différents auteurs ont montré que la théorie de l'az. et en général de la tv. des mélanges de liquides peut s'étendre à des mélanges de substances solides (solutions solides); citons : ROOZEBOOM [*507, 511*], HOLLMANN [*224*], MEYERHOFFER [*405*] (qui introduisit la notion des lignes de givre, analogues aux lignes de rosée) et SPERANSKI [*604/6*], RENGRADE [*495*].

(4) Cf. KUENEN [*300*, pp. 112/5]; VAN DER WAALS-KOHNSTAMM [*673*, pp. 135/8, 158/63].

(5) Si les deux phases sont liquides, il est nécessaire d'imposer à la pression un accroissement considérable pour obtenir une variation appréciable de la T. C. D. [cf. n° **21**]; mais il n'en est pas de même lorsque les deux phases du mélange sont : une liquide, l'autre vaporisée ; dans ce cas, toute variation de la pression impose des variations de même ordre de grandeur à la T. C. et à la composition critique.



Lorsque les T. C. V. des constituants diffèrent peu [1], il arrive souvent que celle du système ait un minimé; mais il n'en a pas si ces temp. sont très différentes. (A cet égard, il en est des T. C. V. comme, par exemple, de la temp. d'ébullition et de la tv.). KUENEN [*291*, *294/5*] démontre analytiquement que cette existence dépend de l'attraction a_{12} des molécules différentes [cf. n° 3]. Par exemple, la T. C. V. possède un minimé dans le système [alcool M, hexane *n.*] (647), où les T. C. V. des constituants diffèrent peu (il n'en est pas de même pour [alcool M, cyclohexane] (670)).

Les deux extrémés (de T. C. V. et de tv.) ont été constatés dans maints cas [2]. Mais il y a des exceptions [3].

KUENEN [*300*, p. 65] signale qu'il y a az. pour les mélanges dont les deux points critiques sur le plan (p, v) coïncident: les mélanges à tv. extrémée se comportent donc, également au point critique, comme une substance unique.

De ce qui précède (notamment des nos 4/10), il résulterait qu'entre $x = 0$ et $x = 1$, une seule conc. extrême (à la fois) la temp. d'ébullition et la tv. L'unique exception observée jusqu'à présent [4] est celle que constata CAUBET, dans un travail [*82*, *85*] effectué, très soigneusement, dans le laboratoire bien outillé de DUHEM : les isothermes [SO^2, chlorure de M] (2004) auraient *deux* extrémés [cf. n° 31]. KUENEN [*293*] trouve cela d'autant plus étrange que les constituants sont normaux [cf. n° 23] tous deux, à l'état liquide, et, avec BAKHUIS-ROOZEBOOM [*509*, p. 48], il considère comme probablement erronée [5] la constatation de Caubet.

VAN DER WAALS [*655*, p. 148; *657*, p. 21], YDO [*699a*], KOHNSTAMM [*258*, pp. 41/5], KUENEN [*293*] et MARSHALL [*387*] croient impossible l'existence de plusieurs extrémés en cas de miscibilité parfaite. D'autres auteurs ne sont pas de cet avis. BANCROFT, CAUBET [*82/3*], DUHEM [*146*] [6], NERNST [*423a*, diverses éd.] et ZAWIDZKI [*726*] en admettent 2; OSTWALD [*428*, pp. 618, 639/42], conduit par ses considérations théoriques déduites de l'équation de Duhem-Margules [n° 36], croit qu'il pourrait y en avoir 3 (pas de même nom), mais pas 2. Nous reviendrons sur ce point [n° 39]. D'autres chercheurs, tels que BAKHUIS-ROOZEBOOM et YOUNG essayent de prendre une position intermédiaire, ce qui est assez commode [7].

Expérimentalement, la question est difficile à trancher, car on n'a *a priori* aucune indication sur le choix des substances à soumettre à l'expérimentation. Cf., à ce sujet, ZAWIDZKI [*730*; *726*, p. 202].

---

(1) Dans la *Table des substances*, nous donnons la T. C. V. pour beaucoup de corps.

(2) Par exemple, pour les systèmes [éthane, CO^2] (2000) et [éthane, acétylène], par KUENEN [*291*, *295*], pour [éthane, HCl] (2002), par QUINT [*458/9*]. pour [alcool M, hexane *n.*] (647) par KUENEN [*297*, p. 648]. Dans les deux premiers cas, il y a minimé de la T. C. V. Pour [HCl, oxyde de M] (2042) on aurait un maximé, mais le fait n'est pas très certain, car des actions chimiques faussent les résultats. Cf. les belles recherches de KUENEN [*292*, *etc.*; *300*, pp. 116/7] sur les phénomènes critiques.

(3) Dans le système az. [acétone, chloroforme] (2107) (dont, suivant KUENEN et ROBSON [n° 29], l'az. cesse avant la T. C. V.), la courbe critique n'accuse pas d'extrémé. Cette contradiction entre la théorie et les résultats de l'expérience pourrait peut-être s'expliquer par le fait qu'à haute température, l'attraction a_{12} entre molécules différentes est anormalement grande. — Une exception encore plus nette, signalée par KUENEN et ROBSON [*302*], a lieu pour le système [alcool P, eau] (528), dont l'az. persiste jusque dans la région critique [n° 29], bien que la T. C. V. n'ait pas d'extrémé. A noter qu'ici les deux constituants sont anormaux [cf. n° 23] à l'état liquide et qu'ils n'ont guère d'affinité l'un pour l'autre (la mixtion contracte, mais refroidit).

(4) Des données de KONOVÁLOV pour [eau, acide propionique] (105) et de LINEBARGER [*346/7*] pour (CCl^4, benzène) (1430), on pourrait déduire que, dans ces deux cas également, il y aurait plusieurs extrémés; mais il est hors de doute qu'il y a là des erreurs expérimentales.

(5) « Probablement, dit-il, mais non certainement, car la théorie est peu sûre. »

(6) DUHEM signale que la théorie de van der Waals, tout en ne devant pas être rejetée en bloc, est insuffisante pour cette question.

(7) Pour une étude mathématique complète, nous renvoyons à la *Seconde partie*.



33. Tension de vapeur partielle et concentration de la vapeur des solutions diluées. — Le cas des solutions diluées n'a qu'un intérêt secondaire à notre point de vue, mais il ne peut être passé entièrement sous silence. La *loi de Henry* (1) :

$$\frac{dp_1}{dx} \cdot \frac{x}{p_1} = 1$$

régit la tv. p_1 d'une substance en solution diluée de conc. x. La *loi de Raoult* (2)

$$\frac{dp_2}{dx} = \frac{-p_2}{1-x},$$

qui peut être établie théoriquement, donne la tv. p_2 d'une substance en solution concentrée (3).

Ces deux lois sont vraies dans un grand intervalle si les substances sont normales [cf. n° **23**].

Revenons aux solutions diluées. PLANCK [*452/3*; cf. OSTWALD, *429*, pp. 738/40] établit la relation

(II) $$x_1 - x_2 = \frac{p_2 - P}{p_2},$$

x_1 et x_2 étant respectivement les conc. de la substance diluée, dans la solution et dans la vapeur, p_2 la tv. de l'autre substance, P la tv. mixte. WINKELMANN [*691*] a trouvé une concordance satisfaisante pour le système [alcool P, eau] (528).

Si π_1 et π_2 désignent respectivement les pressions partielles de la substance dissoute et du dissolvant, la relation de Raoult, qui peut s'écrire :

$$\frac{p_2 - \pi_2}{p_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

n_1 et n_2 étant les nombres de molécules-grammes des constituants dans le mélange, donne dans (II) :

(III) $$x_2 = \frac{P - \pi_2}{p_2} = \frac{P(n_1 + n_2) - p_2 n_2}{p_2 (n_1 + n_2)}.$$

NERNST [*422*, p. 124] démontre que

(IV) $$x_2 = \frac{\pi_1}{P} = \frac{P - \pi_2}{P}.$$

Pour les solutions très diluées, (III) et (IV) diffèrent extrêmement peu.

Notons qu'on a encore :

$$x_2 = \frac{P(n_1 + n_2) - p_2 n_2}{P(n_1 + n_2)} \quad , \quad x_1 - x_2 = \frac{p_2 - P}{p_2} \cdot \frac{\pi_2}{P}.$$

GERBER, élève de WINKELMANN, opérant sur un certain nombre de systèmes, trouve [*181*] que le domaine de validité est plus étendu pour la formule de Nernst que pour celle de Planck. GUGLIELMO [*203/4*] a aussi vérifié expérimentalement les théories de ces deux auteurs.

Au sujet de la tv. des solutions diluées, voir encore VAN DER WAALS [*670a*], KOHNSTAMM [*258*, pp. 55/9], GAHL [*175*, pp. 192/3], le *Traité* de VAN DER WAALS-KOHNSTAMM [*673*, pp. 79/85], ainsi que la *Seconde partie* du présent ouvrage.

34. Relation entre les concentrations des deux phases. Relations de van der Waals. Formule de Brown. — Les mélanges az. ressemblant, par l'allure de leur distillation, aux systèmes hétérogènes, on pouvait s'attendre, pour ces mélanges, à une loi analogue à celle de Naumann [n° 2]. C'est ce que RYLAND [*535/8*] constate sur les 45 cas d'az. trouvés par lui. Toutefois, la concordance est loin d'être parfaite et il résulte de nos expériences qu'elle est très peu satisfaisante.

En ce qui concerne la relation entre les conc. des deux phases d'un système binaire quelconque (az. ou non), on a fait des recherches empiriques (4), qui n'ont guère de base scientifique sérieuse et sur lesquelles nous n'insisterons pas.

---

(1) Cf. : TAYLOR [*619*]; OSTWALD [*429*, pp. 612/25]; KUENEN [*300*, pp. 143 s.].

(2) Cf. ROSANOV et EASLEY [*519*; *520*, pp. 643 et s.]; K. JELLINEK [*Z. ph. Ch.* 92 (1917), fasc. 2., pp. 169/212, partic. § 7].

(3) Au sujet de la dernière formule, on pourra consulter les travaux [*l. c.*; *Bibl.*] de RAOULT, fondateur de la Tonométrie.

(4) MAGNUS [*353*, *355*] (en 1836) s'est occupé, le premier, de la conc. de la vapeur, mais avant REGNAULT on

Par contre, des mathématiciens tels que DUHEM [*137/8*, *etc.*], MARGULES [*370*], LEHFELDT [*334*], VAN DER WAALS [*655*, *etc.*] et d'autres ont recherché analytiquement les relations entre la conc. du mélange liquide et, d'une part la conc. de la vapeur, d'autre part les tv. partielles. Ces recherches seront exposées au tome II, mais nous allons toutefois en donner ici-même une idée.

Assimilant à un gaz idéal la vapeur mixte émise par le liquide (donc pour des temp. éloignées de la T. C. V.), VAN DER WAALS [*655, 660, 670*] (1) obtient, par les principes de la thermodynamique, deux relations de ces formes :

$$\text{(V)} \qquad \frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1}\, e^{\omega(x_1)},$$

$$\text{(VI)} \qquad P \equiv \pi_1 + \pi_2 = p_1(1-x_1)\, e^{\sigma(x_1)} + p_2\, x_1\, e^{\tau(x_1)},$$

entre la conc. x_1 du liquide, celle x_2 de la vapeur, la tv. totale P et les tv. p_1 et p_2 des constituants (à une temp. déterminée).

Si la fonction $\omega(x_1)$ se réduit à une constante (2), on voit, comme l'indique VAN DER WAALS [*668*, p. 153; cf. *673*, pp. 179/83], que la *relation de Brown* :

$$\text{(VII)} \qquad \frac{x_2}{1-x_2} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{x_1}{1-x_1}$$

(suivant laquelle, pour une temp. donnée, le rapport entre les poids des constituants liquides est proportionnel au rapport entre leurs poids dans la vapeur) *a lieu lorsque la tv. est la fonction linéaire*

$$P = p_1(1-x_1) + p_2\, x_1$$

de la conc. du liquide, l'isotherme d'ébullition (p, x_1) étant rectiligne. Cela n'a lieu, on le sait [nº 3], que quand une fonction, appelée coefficient d'influence, s'annulle (3), les constituants étant très voisins chimiquement [YOUNG; cf. nºs 3, 25]; dans ce cas, la mixtion n'a pas d'effet thermique et conserve le volume total.

La formule (VII) fut donnée par BROWN [*49, 50*], comme conclusion de ses expériences, effectuées sur plusieurs systèmes, par la méthode de distillation isobare. Cette expression ne pouvant être tenue pour approximativement exacte que quand l'isotherme est rectiligne (4), elle n'est pas du tout valable dans la plupart des cas d'az. Cf. MAKOVECKIJ [*361, 364/5*].

---

n'avait pas songé à faire des recherches expérimentales. Cet auteur, qui en parle incidemment dans son grand Mémoire [*494*, p. 727] (1854), dit avoir construit un appareil à cet effet, mais ne pas avoir eu le temps de l'utiliser; il ne donne d'ailleurs aucune indication au sujet de cet instrument. A peu près en même temps, PLÜCKER [*455*] fit quelques déterminations de conc. (et aussi de tv.) de solutions alcooliques aqueuses. Parmi les premiers essais de trouver une relation entre la conc. de la vapeur et celle du liquide, il faut citer ceux de WANKLIJN [*681*] et de BERTHELOT [*27, 29/34*] qui, indépendamment l'un de l'autre, donnent la formule

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{D_1 p_1}{D_2 p_2},$$

x_1 et x_2, y_1 et y_2 désignant les poids des constituants dans le liquide et dans la vapeur, D_1 et D_2 les densités de vapeur des deux constituants, p_1 et p_2 leurs tv. — THORPE [*622*] observe que, pour le mélange az. }alcool M, CCl^4{ (319), on a : $x_1 : x_2 = y_1 : y_2$ et $\infty : D_1 p_1 = D_2 p_2$. WANKLIJN dit aussi [*682, 684*] que la conc. de la vapeur mixte dépend encore de l'attraction mutuelle des molécules. Au sujet du système [iodure de M, alcool M] (305), dont il ignore l'az., il signale que la tête renfermerait, moins que la queue, du liquide le plus volatil. DUCLAUX [*130, 132, 134*] s'occupe aussi de la relation entre les tv. et la conc., mais sans résoudre la question d'une manière plus satisfaisante que les auteurs précédents.

(1) Cf. HONDIUS BOLDINGH [*40a*], KOHNSTAMM [*258*], KUENEN [*300*, pp. 45/7 et 117/9], ROSANOV et EASLEY [*519/20*], VAN LAAR [*311*, pp. 729/32], VAN DER WAALS-KOHNSTAMM [*673*, pp. 166/72]. Voir aussi PLANCK [*454*].

(2) Si la fonction ω est linéaire en x_1, on obtient, pour (VI), une relation :

$$P = p_1(1-x_1)\, e^{-d\, x_1^2} + p_2\, x_1\, e^{-d(1-x_1)^2}.$$

VAN DER WAALS [*655, 657*] trouva qu'elle n'est pas satisfaite pour le système [eau, acide sulfureux] (2038), ce qu'il attribua, il est vrai, à des actions chimiques et à la dissociation.

(3) VAN DER WAALS dit encore [nº 3] « s'il y a égalité des pressions critiques », ce qui est inexact en fait.

(4) Pour le cas où la formule de Speyers [nº 3] ne serait qu'approximativement vraie, YOUNG [*312*] remplace la constante $p_2 : p_1 = c$ par la fonction $c_1 + \alpha x_1$, ce qui nous paraît assez arbitraire. Du reste, la formule de Brown ainsi modifiée ne reste pas valable quand l'isotherme s'écarte fort de sa corde. La variabilité de c est considérable quand il y a association [cf. nº 23].

Dans le cas d'isotherme rectiligne, on a, pour les tv. partielles, π_1 et π_2 :

$$\pi_1 = P(1 - x_2) = p_1(1 - x_1), \qquad \pi_2 = P x_2 = p_2 x_1;$$

donc : *les tensions de vapeur partielles sont aussi linéaires en* x_1. C'est ce que ZAWIDZKI [726] vérifia par des expériences. — *L'isotherme de condensation* (p, x_2), ayant pour équation [cf. VAN LAAR, *311*, pp. 733/4] :

$$\frac{1 - x_2}{p_1} + \frac{x_2}{p_2} = \frac{1}{P},$$

est un arc d'hyperbole, ce que ZAWIDZKI [*726*, *730*] vérifia également (1). Enfin, comme on a, entre les volumes, la relation :

$$v = v_1(1 - x_2) + v_2 x_2,$$

on conclut que, pour le cas d'isotherme rectiligne, si l'on mêle des quantités quelconques de vapeurs saturées des deux constituants, de manière à conserver le volume total, la vapeur mixte demeure exactement saturée.

35. Formule de Lehfeldt. — L'expérience ayant prouvé, d'accord avec la théorie, que la loi de Brown [nº **34**] n'est qu'exceptionnellement satisfaite, LEHFELDT [*333/4*] donna, comme étant plus proche de la vérité, la relation :

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = K\left(\frac{x_1}{1 - x_1}\right)^r, \qquad \text{où} \qquad r = \frac{\log \mu - \log \dfrac{p_1}{p_2}}{\log \dfrac{M_1 x_1}{M_2(1 - x_1)}},$$

μ désignant le rapport entre les nombres des molécules des deux substances vaporisées, M_1 et M_2 les poids moléculaires normaux.

Si la constante K est positive et si $r < 1$, il y a une valeur de x_1 qui, donnant $x_1 = x_2$, est az. [cf. nºs **6/10**]. On aurait donc ainsi une condition de l'az. [cf. nº **32**].

La formule de Lehfeldt dégénère en celle de Brown quand $r = 1$. C'est le cas, par exemple, du système (CCl^4, toluène) (1435). Comme l'indique MARGULES [*370*], la formule *s'écarte considérablement de la réalité dans le cas des solutions diluées* [cf. nº **33**]. *Sinon elle est satisfaisante* (comme il résulte des distillations isothermes de Lehfeldt) *pourvu que les poids moléculaires des deux substances soient normaux* aussi bien à l'état gazeux qu'à l'état liquide [cf. nº **23**]. S'il y a association, elle n'est plus du tout valable (2).

Du reste, cette relation, n'étant pas de la forme (V), a le grand inconvénient de n'être pas d'accord avec la thermodynamique. Cf., à ce sujet, KUENEN [*300*, p. 118].

36. Relation entre la concentration du liquide et les tensions de vapeur partielles L'équation de Duhem-Margules et son intégrale. — DUHEM (3) [*136/8*, *142*] et plus tard MARGULES [*370*], qui, semble-t-il, n'eut pas connaissance du travail de son prédécesseur [cf. *727*], établissent l'équation différentielle totale

$$\text{(VIII)} \qquad \frac{d \log \pi_1}{d \log x_1} = \frac{d \log \pi_2}{d \log(1 - x_1)},$$

π_1 et π_2 étant les tv. partielles des constituants, x_1 et $1 - x_1$ leur proportions moléculaires (4) dans le liquide. Cette *équation* (5) est dite *de Duhem-Margules*.

---

(1) HARTMAN [*212/4*] s'est aussi occupé de ce cas, mais il a opéré à trop haute température.

(2) BALY (1900) constate que, pour la distillation de l'air liquide, la formule de Lehfeldt (mais non celle de Brown) donne de bons résultats.

(3) A DUHEM [*135/8*, *142*] revient l'honneur d'avoir établi, nous l'avons dit [nº **32**], vingt ans après les travaux de GIBBS (dont il eut connaissance), une théorie thermodynamique complète de la tv. des mélanges binaires. Quant aux belles recherches de VAN DER WAALS, leur inconvénient serait, suivant ZAWIDZKI [*726*, p. 163], « qu'on ne peut en déduire de relation analytique simple, en ce qui concerne les tv. partielles ». Cela est inexact! L'équation que VAN DER WAALS établit n'est pas distincte de celle de Duhem-Margules quand la phase vapeur suit la loi des gaz. Cf., à ce sujet, HARTMAN [*214*] et KOHNSTAMM [*258*, p. 49]. — Les premières expériences relatives aux tv. partielles furent faites par LINEBARGER [*346a*, *b*; *347/8*] et LEHFELDT [*334*]. Viennent ensuite les travaux de ZAWIDZKI (1900, 1909).

(4) RAOULT et RECOURA [*473*] font à ce sujet une erreur.

(5) ZAWIDZKI [*729*, p. 638] la qualifie d'équation aux dérivées partielles! L'erreur saute aux yeux si l'on met l'équation sous la forme

$$x \frac{d \log \pi_1}{dx} = (x - 1) \frac{d \log \pi_2}{dx}.$$

(Voir suite de la note à la page suivante.)

Fondée sur la thermodynamique, elle est théoriquement irréprochable (1). Elle a encore été démontrée par LEHFELDT [*333*, p. 402], VAN DER WAALS [*668*, *etc.*], KOHNSTAMM [*258*, pp. 49/51], NERNST [*423a*, 7e éd., p. 118], DOLEZALEK [*112*], GAHL [*175*] (qui l'a étudiée et généralisée), par LEWIS [*343*] et par d'autres encore. La démonstration de LUTHER [*352*; *428*, pp. 636 et s., partic. p. 639] est peut-être la plus lumineuse et la plus simple. Cf. MICHAUD [*408a*].

Les seules hypothèses faites étant que la vapeur suive à peu près la loi des gaz et que les densités de vapeur des constituants soient normales, l'équation de Duhem-Margules a un domaine de validité très grand. ZAWIDZKI [*726*, *729*, *730*] montre qu'elle s'applique aux cas des trois types fondamentaux d'isothermes [cf. n° 6]. Nous y reviendrons [n° 37].

MARGULES [*370*], qui en a fait une étude détaillée, la met sous une forme propice à la vérification expérimentale; il en donne, en effet, la solution (2) :

$$\text{(IX)} \qquad \pi_1 = p_1 \, x_1^{\alpha_0} \, e^{\sum\limits_{i=1}^{\infty} \alpha_i (1-x_1)^i} , \qquad \pi_2 = p_2 (1 - x_1)^{\beta_0} \, e^{\sum\limits_{i=1}^{\infty} \beta_i x_1^i}$$

où

$$\text{(X)} \qquad \begin{array}{l} \beta_0 = \alpha_0 - \alpha_1 \\ \beta_1 = \alpha_1 \end{array} \qquad \Bigg| \qquad \begin{array}{l} \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 \\ \beta_3 = -\alpha_3 - 2\,\alpha_4 - 3\,\alpha_5 , \end{array} \qquad \text{etc.}$$

et p_1, p_2 étant les tv. des constituants purs. De (IX) on déduit aisément les coefficients angulaires aux extrémités de ce que nous appellerons, pour la commodité, les *isothermes partielles* (courbes des tv. partielles) (3) :

$$\text{(XI)} \qquad \left(\frac{d\,\pi_2}{d\,x_1}\right)_{x_1=0} = -(\beta_0 - \beta_1)\,p_2 ; \qquad \left(\frac{d\,\pi_1}{d\,x_1}\right)_{x_1=0} = (\alpha_0 - \alpha_1)\,p_1 .$$

Comparant ces quantités aux valeurs, $-p_2$ et p_1, que donne la loi de Raoult-van 't Hoff, on peut simplifier (IX) comme suit :

$$\text{(XII)} \qquad \pi_1 = p_1 \, x_1 \, e^{\sum\limits_{\omega=2}^{\infty} \frac{\alpha_\omega}{\omega} (1-x_1)^\omega} , \qquad \pi_2 = p_2 (1 - x_1) \, e^{\sum\limits_{\omega=2}^{\infty} \frac{\beta_\omega}{\omega} x_1^\omega} ;$$

c'est sous ces formes qu'on les utilise (4).

Enfin, $\frac{d\,\pi_1}{d\,x_1}$ et $\frac{d\,\pi_2}{d\,x_1}$ ne pouvant être nulles si le système est homogène, on a :

$$1 > \sum_{\omega=2}^{\infty} \alpha_\omega \, x_1 (1 - x_1)^\omega , \qquad 1 > \sum_{\omega=2}^{\infty} \beta_\omega (1 - x_1) \, x_1^\omega .$$

Entre la tv. totale et les conc. des deux phases, KUENEN [*300*, pp. 45/7, pp. 117/9] établit la relation :

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{d\,P}{d\,x_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2 (1 - x_2)} .$$

Suite de la note (5) de la page précédente. Notons, en passant, qu'on peut encore l'écrire :

$$\pi_1 : \pi_2 = -\frac{x}{1-x}\left(\frac{d\,\pi_1}{dx} : \frac{d\,\pi_2}{dx}\right).$$

(1) Il n'en est pas de même d'une expression compliquée, due à LE CHATELIER [*330*], entre les tv. partielles, la conc., la chaleur de mixtion et la temp. Nous passons cette formule sous silence.

(2) Ces fonctions π_1 et π_2 ne constituent pas, comme le dit erronément ZAWIDZKI [*729*, p. 638], une solution « générale ». Il faudrait démontrer que la solution générale peut s'exprimer à l'aide de séries en exponentielles, ce qui n'a pas été fait. L'eût-on fait, cela ne signifierait du reste pas encore que le développement soit applicable pratiquement.

(3) *Teildruckkurven*, en allemand.

(4) La signification physique des coefficients α et β est liée à la loi d'absorption de Henry; ils jouent le rôle de coefficients de solubilité. *Voir*, à ce sujet, KOHNSTAMM [*258*, p. 51] et ZAWIDZKI [*729*, p. 639/40].

ROSANOV [*513*] (en 1911) donne la formule [cf. *516*] :

$$\text{(XIII)} \qquad \frac{dP}{dx_1} = \frac{\pi_1 - \pi_2}{\log \pi_1 - \log \pi_2} \log \frac{\pi_1 (1 - x_1)}{\pi_2 x_1}$$

entre les tv. partielles, totale et la conc. du liquide. Voir encore TINKER [*625a*].

37. Formules adoptées par Zawidzki. — Leur vérification expérimentale. — Dans un beau Mémoire [*726*, *730*], ZAWIDZKI (1) s'est proposé de vérifier expérimentalement l'équation différentielle de Duhem-Margules et d'étudier, à cette occasion, l'allure des isothermes, en vue de compléter les recherches d'OSTWALD [*428*, p. 619]. ZAWIDZKI [*726*] ne conserve, comme MARGULES [*l. c.*], que les deux premiers termes des séries, se bornant aux constantes α_2, α_3, β_2, β_3, et il écrit donc (2) :

$$\text{(XIV)} \qquad \pi_1 = p_1 x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3}, \qquad \pi_2 = p_2 (1 - x_1) e^{\frac{\beta_2}{2} x_1{}^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1{}^3}$$

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 , \qquad \beta_3 = - \alpha_3 ;$$

les valeurs des constantes α_2 et α_3 s'obtenant à partir des isothermes partielles, ou bien (MARGULES) en fonction des tangentes aux extrémités de l'isotherme par les formules

$$\text{(XV)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right) \log e = \log \left[\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_0 + p_2 \right] - \log p_1 \\ \left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}\right) \log e = \log \left[p_1 - \left(\frac{dP}{dx_1}\right)_1 \right] - \log p_2 . \end{array} \right.$$

La question se pose maintenant de savoir si les formules (XIV) sont confirmées par l'expérience. ZAWIDZKI [*l. c.*] opère (3), à ce point de vue, sur 13 systèmes de substances,

---

(1) Sur les conseils d'OSTWALD.

(2) Observons que si l'on prend, dans (VI) [n° **34**], $\omega(x_1)$ égale à $c + 2\,dx_1 + 3\,fx_1^2$, on obtient, pour la tv. totale, une expression qui revient aux relations de Margules.

(3) Pour mesurer les tv. partielles, il y a plusieurs méthodes, que nous nous bornerons à signaler brièvement, afin de ne pas trop nous écarter de notre programme. — La *méthode dynamique*, la plus fréquemment employée, consiste à distiller une très faible portion d'une grande masse du mélange, à déterminer la conc. du liquide recueilli et à mesurer la tv. si la distillation est isobare (cf. DUCLAUX [*132*], BROWN [*50*]) ou bien, comme le font WINKELMANN [*691*], GERBER [*181*], LEHFELDT [*333/4*], la temp. si la distillation est isotherme. ZAWIDZKI, qui suit cette dernière voie, conduit ses distillations avec le plus grand soin. Il ne prend toutefois que 100 à 120 cc. de mélange, ce qui est peu. Il détermine la conc. des distillats par des mesures d'indices de réfraction (comme LEHFELDT), ayant tracé les courbes de cet indice pour les divers systèmes considérés [cf. n° **51**]. Quant à la tv., il la mesure pour 14 à 17 conc. selon le système étudié (voir la *Table*). — Au sujet de son appareil, très ingénieux, nous renvoyons au Mémoire [*726*, p. 132 et s.]. ZAWIDZKI lui-même, KUENEN [*300*, pp. 9/10], ROSANOV, *al.* [*515*, p. 352] indiquent les sources d'erreurs, dont nous signalons les deux suivantes. La conc. du distillat dépend de la vitesse de la distillation, comme l'a constaté BROWN [*48*, p. 53]. YOUNG [*712*, pp. 158/9] l'a établi d'une manière lumineuse. Mais le plus grand inconvénient est encore de devoir opérer sur un distillat très peu abondant : quand les deux constituants du système ont des points d'ébullition suffisamment voisins, il arrive qu'on puisse considérer comme négligeable la variation de conc. qui se produit au cours de la distillation de la quantité strictement nécessaire à l'analyse Comme ce n'est pas du tout le cas pour les solutions aqueuses des alcools M, É, P, VREVSKIJ, [*645*, *649*, *653*] modifie quelque peu la méthode de Zawidzki et il utilise un appareil spécial en vue d'éviter la surchauffe et d'obtenir une temp. constante durant la distillation. VREVSKIJ [*653*, pp. 3/10] opère sur 1 litre de mélange et il distille 4 cc. pour l'analyse. — CARVETH [*73/5*] avait suivi un autre procédé. — Enfin il y a lieu de citer une variante de la méthode dynamique, consistant à faire passer un volume déterminé d'un gaz inerte, par exemple d'air, au travers du mélange liquide étudié. C'est ce que firent WALKER [*Z. ph. Ch.* 2 (1888), p. 602], WINKELMANN [*691*], LINEBARGER [*347/8*], GAHL [*175*, pp. 179/88], CAUBET [*82*, *83*, *85*]. ZAWIDZKI [*l. c.*; cf. YOUNG, *712*, p. 36 s.] trouve ce procédé laborieux et compliqué. — La *méthode statique*, déjà utilisée par PLÜCKER [*455*], ne réussit que rarement; elle a toutefois été employée récemment par DOLEZALEK [*111/2*] pour HCl aqueux (2035). — ROSANOV et d'autres auteurs, dans un travail commencé en 1906 et dont il fut publié d'abord une note préliminaire [*514/9*; *520*, pp. 650/62; cf. *522*] donnent un procédé nouveau, qui permet de mesurer les tv.



les unes normales, les autres associées (1). Pour la majorité des systèmes sur lesquels il opère, systèmes ayant des isothermes de formes très diverses, Zawidzki n'a pas constaté d'écart supérieur à 1 %, c'est-à-dire dépassant les erreurs expérimentales admissibles; c'est pour les trois mélanges les plus volatils (2) que la concordance est la moins satisfaisante, ce qui s'expliquerait par la difficulté d'une bonne condensation. En conclusion, *les formules adoptées par Zawidzki, donc* a fortiori *l'équation différentielle de Duhem-Margules, sont valables quelle que soit la forme de l'isotherme, en particulier s'il y a azéotropisme, et même s'il y a dissociation ou association moléculaire* [cf. n° 23] (3), *soit seulement à l'état liquide* (cas de l'eau), *soit à la fois à l'état liquide et à l'état de vapeur* (cas de l'acide acétique). Toutefois, le cas des densités de vapeur anormales ne rentre dans l'énoncé, que si l'on fait intervenir x en prenant les poids moléculaires des liquides associés dans les conditions de l'expérience (4). Par exemple, si la vapeur est en molécules simples et doubles (cas de l'acide acétique), de tv. partielles π'_1 et π'_2 et de poids moléculaires M_1 et M_2, la tv. totale et les conc. devront s'écrire sous ces formes :

$$P = \pi'_1 + \pi'_2 + \pi_2 , \qquad \frac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{B}} = x , \qquad \frac{\frac{m_2}{B}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{B}} = 1 - x .$$

Dans les systèmes [pyridine, acide acétique] (2046), [pyridine, eau] (1726), etc., il y a non seulement association, mais encore formation d'un composé additionnel [cf. n° 28] se décomposant partiellement à l'ébullition. Malgré ces circonstances, il y a encore concordance entre la relation de Duhem-Margules et les résultats expérimentaux (Zawidzki).

Notons enfin que si les constantes σ et β s'évanouissent dans (XIV), on obtient :

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} : \frac{x}{1-x} = \frac{p_1}{p_2} = k ,$$

le rapport entre les conc. des phases gazeuse et liquide étant constant. Cf. la relation de Brown [n° 34] (5).

---

partielles avec une précision et une sûreté beaucoup plus grandes qu'auparavant. Le principe est le suivant : quand un mélange de vapeurs, de composition constante, est conduit au travers d'un liquide formé des mêmes constituants, la temp. et la conc. du liquide varient continûment jusqu'à ce qu'un équilibre déterminé se soit accompli en ce qui concerne la temp. et la pression. Une temp. constante est donc une preuve que cet équilibre est atteint. La vapeur ayant traversé le liquide est condensée et analysée. On peut aussi analyser le liquide. Rosanov et Easley [*519*; *520*, p. 662 et s.] appliquent cette méthode aux systèmes : (CCl^4, benzène) (1430), [CS^2, acétone] (1047), (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437), (CS^2, CCl^4) (1247), [benzène, acide acétique] (127), dont ils tracent la courbe d'ébullition sous 760 mm et les courbes de tv. partielles. Les résultats, très précis, concordent remarquablement avec ce que donnent les solutions de Margules, où Rosanov et Easley conservent 3 constantes [*520*, pp. 646/7], alors que Margules et Zawidzki n'en retiennent que 2.

(1) Voici ces systèmes : * (CCl^4, benzène) (1430), (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437), * [CCl^4, acétate d'É] (1301), * (iodure d'É, CCl^4) (1177), * (iodure d'É, acétate d'É) (1295), [benzène, ac. acétique] (127), [toluène, ac. acét.] (132), [pyridine, acide acét.] (2046], [eau, pyridine] (1726), * [méthylal, CS^2] (1682), * [CS^2, acétone] (1047), * [acétone, chloroforme] (2107), (bromure d'éthylène, br. de propylène) (1193), les systèmes de constituants dont la densité de vapeur est normale étant marqués d'un astérisque. Zawidzki compare les deux seconds membres de ses formules aux tv. partielles $P(1-x_2)$, $P.x_2$. Pour [CCl^4, benzène] (1430), le calcul des coefficients angulaires indique la formation d'un mélange az. renfermant un peu de benzène, ce qui est confirmé par l'expérience. Pour le mélange }méthylal, CS^2{ (1682), on trouve la conc. de 46 % de sulfure, ce qui est encore conforme à la réalité, etc.

(2) Ce sont : [CS^2, acétone] (1047), [méthylal, CS^2] (1682), [acétone, chloroforme] (2107).

(3) Il n'est pas étonnant que l'équation de Duhem-Margules soit valable dans le cas d'association, car Nernst [*422*, p. 132] a montré que la loi de Henry est encore vraie pour l'acide acétique en solution benzénique diluée (127).

(4) L'idée en fut suggérée à Zawidzki par Luther. — Duhem [*145*] arrive à la même conclusion par sa méthode du potentiel thermodynamique.

(5) Des 13 systèmes étudiés expérimentalement par Zawidzki, il y en a deux : (benzène, bichlorure

38. Formules empiriques algébriques pour les tensions de vapeur partielles. — Pour le cas où des actions mutuelles se produisent entre les constituants, KONOVÁLOV [*277/8*; *281/2*; *J. ph. Ch.* 35, p. 129] avait proposé des expressions de la forme :

(XVI) $$\pi_1 = p_1 x_1 + k x_1^{\ n} (1 - x_1)^{\ m} ,$$

k, m, n, étant des constantes, x_1 le nombre des molécules d'un des liquides. Ces formules concordent avec l'expérience (¹).

La formule (XVI) est applicable aux substances normales. Dans le cas d'association moléculaire, les relations sont plus compliquées et par exemple de la forme

$$\pi_1 = p\, x_1 + k_1 p\, x_1 (1 - x_1) + k_2 p\, x_1 (1 - x_1)^3 ,$$

valable pour le système (isopentane, acide butyrique) (162).

Au voisinage de la T. C. D., KONOVÁLOV pose, dans (XVII),

$$k_2 = k'_2 [x_1^{\ 2} + n^2 (1 - x_1)^2].$$

ZAWIDZKI [*729*] trouva que des relations de la forme :

$$\pi_1 = p_1 [x_1 + a\, x_1 (1 - x_1)^2], \qquad \pi_2 = p_2 [(1 - x_1) + b\, x_1^2 (1 - x_1)]$$

sont satisfaisantes. Par exemple, pour le système (iodure d'É, acétate d'É] (1295), il y a concordance absolue.

Après avoir essayé des formules empiriques, recherche singulièrement fastidieuse dit-il, ZAWIDZKI revint à l'équation de Duhem-Margules.

Suivant les valeurs des exposants figurant dans ses formules, KONOVÁLOV avait cru pouvoir obtenir des renseignements au sujet des actions chimiques des constituants d'un système; mais, plus tard, WROCZYNSKI [*693*] démontra que les relations de Konoválov ne sont que des expressions approchées de l'équation de Duhem-Margules et qu'elles ne peuvent donc conduire à aucune conclusion au sujet d'actions chimiques. Il ne restait par conséquent qu'à revenir à l'équation différentielle totale.

39. Conséquences de l'équation de Duhem-Margules. Forme des isothermes partielles et totales. Résultats d'Ostwald et de Zawidzki. — Théoriquement, il convient de discuter d'abord la figure des isoth. partielles (car leurs formes sont moins nombreuses que celles des isoth. totales), ce qu'on peut faire en prenant les deux premières dérivées. Quand on connaît une isoth. partielle, on peut calculer l'autre à l'aide de l'équation différentielle totale; d'où l'on déduit, par sommation, l'isoth. totale. Mais, expérimentalement, il vaut mieux envisager d'abord les isoth. totales et en déduire, par le calcul, les courbes de tv. partielles, ce qui peut se faire de diverses manières. C'est ainsi qu'a procédé MARGULES [*370*], en partant des isoth. tracées expérimentalement par KONOVÁLOV pour les solutions aqueuses des alcools M et É.

MARSHALL [*387*, pp. 1367/70] puis, indépendamment, É. BOSE [*41*; cf. *42*, p. 480; *43*, p. 639], qui est plus complet en certains points, donnent une méthode d'intégration graphique approximative pour décomposer, à l'aide de l'équation de Duhem-Margules, la tv. totale en les tv. partielles. MARSHALL [*l. c.*] et É. BOSE [*42*, pp. 481/4] montrent, le premier sur [CS^2, acétone] (1047), le second sur (1047) et sur [pyridine, ac. acétique] (2046), la grande supériorité de ce procédé, très pratique, sur celui de Zawidzki [*726*, *730*], les discordances entre les observations et les résultats du calcul étant beaucoup plus grandes chez ce dernier (²).

L'équation de Duhem-Margules est le point de départ des considérations d'OSTWALD [*428*, pp. 611/48, partic. p. 619] sur les diverses formes possibles pour les isoth. Il démontre

---

d'éthylène) (1437) et (bromure d'éthylène, br. de propylène) (1193), qui, ayant des isothermes rectilignes, satisfont à cette relation. Mais ce cas fut déjà constaté par LINEBARGER [*347/8*] et par HARTMAN [*212*]. Cf. OSTWALD [*428*, p. 613].

(¹) Par exemple, si $m = 1$, $n = 2$, on a : $k = -0{,}725$ pour le système [acétone, chloroforme] (2107), $k = 1{,}063$ pour (éther, nitrobenzène) (1627). Pour (bromure d'É, acide butyrique) (68), on a simplement :

(XVII) $$\pi_1 = p\, x_1 + k_2 p\, x_1 (1 - x_1) \quad , \quad k_2 = 0{,}723.$$

(²) Utilisant la méthode de BOSE, VREVSKIJ [*654*, pp. 580/4] trouve une concordance très satisfaisante entre l'équ. de Duhem-Margules et les résultats de ses expériences, pour les solutions aqueuses des alcools M (523), É (524), P (528).

que : *si une des deux isoth. partielles est rectiligne, l'autre l'est aussi et la même propriéte a lieu pour l'isoth. totale* [cf. Bakhuis-Roozeboom, *509*, p. 23 *et réciproquement*. (A chaque courbe de tv. totale il ne correspond qu'une seule couple d'isoth. partielles). Plus généralement, les isothermes partielles peuvent encore être de figures identiques sans être rectilignes. En effet : 1° si $p_1 = p_2$, les isoth. partielles seraient identiques en figure et symétriques par rapport à l'ordonnée médiane [*428*, p. 641]; 2° si $p_1 \neq p_2$, ces courbes seraient encore symétriques à condition [*428*, p. 642] qu'on prenne les *tv. réduites* $\frac{\pi_1}{p_1}$ et $\frac{\pi_2}{p_2}$; 3° dans tous les cas les deux isoth. partielles seraient du même type, mais les deux extrémités seraient *ou* convexes *ou* concaves (1). Dans des expériences précises, Zawidzki [*726*] arrive à des conclusions très différentes (2), mais c'est à tort, selon nous, qu'il reproche à Ostwald de partir de l'équation de Duhem-Margules et non des fonctions intégrales de Margules.

Ostwald démontre, et l'expérience confirme, que les isoth. partielles ne peuvent avoir qu'une seule inflexion.

En combinant deux isoth. partielles symétriques, Ostwald [*428*, p. 618] conclut à la possibilité d'isoth. totales à deux maximés et un minimé [cf. n° 32]; il croit que cette circonstance peut se présenter, en cas de miscibilité parfaite, si les tv. des constituants ne sont pas très différentes et si la temp. est voisine de la T. C. V. Mais Marshall [*387*, p. 1357] établit que de telles isoth. ne peuvent exister s'il y a miscibilité parfaite. Quant à Zawidzki [*729*, p. 647], il n'admet plusieurs extrémés que tout au plus si les deux constituants sont associés et s'il y a combinaison.

Zawidzki [*729*, pp. 639 et s.] part des expressions qu'il adopte [n° 37] comme intégrales approchées de l'équ. de Duhem-Margules (se bornant aux constantes α_2, α_3, β_2, β_3) et il envisage les *courbes de pressions réduites*, que nous appellerons *isothermes réduites*. Il considère à ce point de vue les systèmes étudiés antérieurement par lui-même [*726*] (3) et il conclut que l'assertion d'Ostwald serait inexacte, la symétrie des isoth. partielles étant plutôt l'exception. Marshall [*387*] avait déjà observé cette inexactitude, comme nous le verrons.

Zawidzki [p. 645] classe comme suit les isoth. partielles : les symétriques sont rectilignes (« neutres », suivant la terminologie de Bakhuis-Roozeboom), positives ou négatives; les asymétriques sont semblables (elles peuvent alors être positives *ou* négatives) ou bien dissemblables (positives et négatives).

Se donnant des valeurs de α_2 et de α_3, Zawidzki construit une centaine d'isoth. partielles et en déduit les isoth. totales, ce qui l'amène aux conclusions suivantes :

En combinant deux isoth. partielles, l'une positive, l'autre négative, on peut obtenir des isoth. totales avec un maximé et un minimé ou bien avec une inflexion et un extrémé;

Les isoth. partielles symétriques, ainsi que les asymétriques de même type ne peuvent donner d'isoth. totales qu'à un seul extrémé;

En associant les isoth. partielles positives ou négatives-positives, on peut obtenir des isoth. totales à un maximé et une inflexion. Les isoth. partielles négatives-positives peuvent donner deux extrémés avec les positives-négatives (4).

Mais Zawidzki observe, bien à raison, que les données expérimentales sont insuffisantes (on n'avait encore tracé soigneusement qu'une trentaine d'isoth. totales).

---

(1) Ce dernier point constituerait une erreur, d'après Kohnstamm [*258*, p. 45].

(2) On connait deux cas d'isoth. partielles de formes différentes : 1° celui du système [eau, pyridine] (1726), la courbe de tv. partielle de la pyridine étant négative-positive, celle de l'eau étant entièrement positive [*726*, p. 196]; 2° celui du système [acétone, eau] (1059), l'isoth. partielle de l'acétone étant positive, celle de l'eau négative-positive, comme l'indique Makoveckij [*362*].

(3) A part les systèmes (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437), (bromure d'éthylène, br. de propylène) (1193), qui ont des isoth. rectilignes, les seuls à isoth. partielles symétriques sont : [toluène, acide acétique] (132), [pyridine, ac. acétique] (2046); les 9 autres [n° 37] sont asymétriques.

(4) Au sujet de la courbure des isoth. partielles, *voir* encore van der Waals [*668*, p. 147], Kohnstamm [*258/9*] et leur Traité [*673*, pp. 188/90].

Bakhuis-Roozeboom [*509*, pp. 4/103]. s'occupant des diverses formes possibles pour les deux branches de l'isoth. [cf. n° 8], distingue 7 types pour la branche d'ébullition, suivant que ce lieu est rectiligne, concave, convexe, à maximé, à minimé, à inflexion ou qu'il n'y a pas de point remarquable sur la courbe (¹).

Des 160 systèmes pour lesquels l'allure des isoth. a été déterminée jusqu'à présent, 10 % les ont rectilignes, 10 % ont des courbes de tv. négatives et 80 %, c'est-à-dire la grande majorité, en ont de positives (²). Les négatives s'expliquent très bien, comme l'observent Ostwald et Zawidzki, par l'existence de combinaisons entre les constituants, la combinaison ayant une tv. faible. En sens inverse, les isoth. positives s'expliquent par l'influence de l'association moléculaire [cf. n° **23**]; car si un liquide, qui, outre des molécules simples, en renferme des doubles, est dilué par l'addition d'un autre constituant, il peut y avoir dissociation des mol. doubles, ce qui entraîne l'influence de nouvelles mol. simples, d'où accroissement de la tv. Toutefois beaucoup d'auteurs estiment que cette explication est en désaccord avec l'équation de Duhem-Margules. Du reste nous y objecterons que beaucoup de systèmes az. de 2ᵉ espèce sont formés, non seulement de substances qui tendent à se combiner ou qui forment effectivement des composés additionnels, mais encore de constituants souvent associés dans une grande mesure [cf. *Table II*]. Cette réserve faite, on pourrait dire, avec Dolezalek [*114*], que, dans les grandes lignes, *les systèmes à isothermes idéales sont ceux dont les constituants ne se combinent pas et n'ont que des molécules simples* (³) (dans ces conditions, la mixtion n'a aucun effet thermique, n'entraîne aucune variation de volume, et l'on a la loi de Raoult-van 't Hoff sur l'abaissement de la tv.); *les isothermes négatives ont lieu quand il y a combinaison* [cf. n° **28**] *et non association* (la mixtion produit alors presque toujours un dégagement de chaleur et une contraction) (⁴); *les isothermes sont positives si un constituant est associé et s'il n'y a pas combinaison* (la mixtion produit alors presque toujours une dilatation et une chute de temp.) [cf. n° **18**].

Zawidzki [*729*, pp. 653/6] étudie l'influence de la valeur du rapport entre les tv. des constituants sur la forme des isoth. totales. Il constate que si $p_1 : p_2$ diffère considérablement de l'unité, tous les points remarquables de l'isoth. totale réduite peuvent disparaitre sur l'isoth. réelle. Pour $p_1 : p_2 > 10$, les isoth. totales auraient [*l. c.*, pp. 657/8] la forme des isoth. partielles du constituant le plus volatil.

Zawidzki [*730; 726*, pp. 171/3] discute aussi la forme de l'isoth. de condensation.

(¹) Il faut citer aussi Young [*712*] et Kuenen [*300*, pp. 121/5], mais ces deux auteurs n'apportent rien de réellement nouveau relativement à la forme des isoth. — Dans des travaux se rattachant aux recherches de van der Waals [*668*], Kohnstamm [*258*] et surtout van Laar [*311*, pp. 734/51] décrivent les divers types possibles d'isoth., dans l'hypothèse où la vapeur est assimilable à un gaz (la temp. étant éloignée de la T. C. V.). Kohnstamm [*259*] poursuit ces recherches au cas où la temp. est élevée.

(²) Dans ce cas, les courbes de tv. partielles [cf. n° **39**] sont le plus souvent convexes vers leur extrémité supérieure, ce qui doit être, en vertu de la loi de Raoult, afin d'y être tangentes à la corde.

(³) D'après van Laar [*311*, p. 732; *312*, p. 601], même si les constituants sont normaux et non combinés, l'isoth. n'est pas rectiligne en général (mais très exceptionnellement), car les fonctions σ et τ, dans (VI) [n° **34**], ne s'annulent qu'avec le coefficient d'influence [cf. n° **42**]. Cf. van Laar [*312*] et Tinker [*625a*]. — van Laar démontre que si ce coefficient est positif, la mixtion engendre de la chaleur et que l'isoth. est positive. Si ce coefficient est négatif, ce qui, d'après van Laar [*311*, p. 737, § C], n'est possible que si un constituant au moins est anormal ou dissocié électrolytiquement [cf. n° **23**], la mixtion engendre de la chaleur et l'isoth. est négative. Mais, comme l'objecte Dolezalek [*114a*, p. 42], cette allure a lieu pour les systèmes [acétone, chloroforme] (2107), (éther, benzène) (1937), (éther, chloroforme) (2153), dont les constituants sont cependant normaux. La théorie de van Laar ne concorderait donc pas avec les résultats expérimentaux. [L'acétone est, il est vrai, associée à 0°, mais Dolezalek répond que cette association produit la concavité de l'isoth.; à 0° l'isoth. du système (éther, acétone) (1115) est, suivant Cunaeus, fort concave.] Pour le système [eau, acide formique] (2040), les deux constituants sont normaux, van Laar le fait observer lui-même, mais il y aurait combinaison (partiellement dissociée) [cf. nᵒˢ **28**, **42**].

(⁴) Exception : [eau, pyridine] 1726).



VAN DER WAALS [*670a*] s'est occupé des inflexions des isoth. VAN LAAR discute les inflexions sur les isoth. d'ébullition [*311*, pp. 739/41] et sur celles de condensation [*311*, pp. 741/6] (1). Cf. [*321*].

Quant à la détermination de la courbure et des inflexions des isoth. totales en combinant les divers types d'isoth. partielles, voir encore VAN DER WAALS-KOHNSTAMM [*673*, pp. 185/8, 190/3]. La possibilité de l'existence d'isoth. à deux inflexions [*258*, pp. 264/5; *259*, p. 51] et d'isoth. à un maximé et à 1 ou 2 inflexions [*260*, p. 23] (2) a été envisagée par KOHNSTAMM, qui adopte les idées de VAN DER WAALS. Cf. K. et KATZ [*267*].

Au sujet des inflexions dans le cas d'hétérogénéité, voir VAN DER WAALS [*673*, pp. 477/80].

40. Classification des isothermes d'après Marshall. — Dans un travail de valeur et dont nous donnerons un résumé, MARSHALL [*387*] étudie les différents types possibles d'isoth. totales, en partant des isoth. partielles. Pour celles-ci, il distingue 4 formes : celle qui a lieu dans le cas d'hétérogénéité et les 3 figures qui peuvent se présenter dans les systèmes homogènes, suivant que le rapport $\pi_1 : x$ entre la tv. partielle et la conc. moléculaire est $<$, $=$ ou $>$ que la tension p_1 du constituant pris à l'état de pureté.

MARSHALL [*387*, pp. 1359 et s.] est amené à distinguer 12 types d'isoth. totales, d'après les signes des quantités :

$$\frac{d\pi}{dx},\ \frac{d^2\pi}{dx^2},\ \frac{dP}{dx},\ \frac{d^2P}{dx^2}$$

et d'après les nombres respectifs des inflexions, des maximés, des minimés de la courbe. Voici ces 12 cas :

1° On a : (+, +, +, ++ —; 1, 0, 0). — Ce cas se présente quand les constituants ont des tv très différentes (3);

2° On a : (+, +, +, + + +: 0, 0, 0) (4);

3° On a : (+, +, — +, + + +; 0, 0, 1) (5);

4° On a : (+, +, — +, — + —: 2, 0, 1). — Probablement ce cas n'a-t-il lieu que quand les deux constituants ont une grande tendance à se combiner (6);

5° On a : (+, 0, +, 0; 0, 0, 0). — C'est le cas des isoth. rectilignes (7);

6° On a : (+, — +, +, — — +; 1, 0, 0). — Ce cas peut se présenter, comme au 5°, quand les tv. des deux constituants sont très différentes (8);

7° On a : (+, — +, +, — — —; 0, 0, 0) (9);

---

(1) Dans les systèmes (alcool M, eau) (523), (amylène, alcool É) (639), (CCl^4, nitrobenzène) (1224), les isoth. auraient une inflexion, mais la chose n'est pas certaine, les mesures n'étant pas précises, comme l'observe ZAWIDZKI.

(2) Comme exemple de système az. dont l'isoth. possède une inflexion, il y a la solution aqueuse d'alcool P (528), à condition de prendre la conc. moléculaire, comme l'indiqua KONOVÁLOV [*271*, *273*].

(3) Ex. : (acétone, trinitroglycérine) (1129), (eau, glycérine) (539), (éther, aniline) (985), systèmes étudiés par RAOULT [*465*, *470*].

(4) Ces circonstances se produisent pour les systèmes : (chloroforme, benzène) (1417), (éther, CCl^4) (1502), étudiés par LINEBARGER [*347*] et pour (CCl^4, toluène) (1435), envisagé par LEHFELDT [*334*].

(5) Ex. : [acétone, chloroforme] (2107), ainsi que le constatent LINEBARGER [*347*] et ZAWIDZKI [*726*].

(6) Ce cas se présente pour les systèmes [pyridine, acide acétique] (2046), d'après ZAWIDZKI [*726*], et probablement aussi pour les solutions aqueuses des acides minéraux forts [*Table*, liste **302**] (des expériences nouvelles devraient être faites à ce sujet).

(7) Il a lieu pour les systèmes : (alcools M, É) (238), (bromure d'éthylène, br. de propylène) (1193), (chlorobenzène, bromobenzène) (1195), (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437), (benzène, chlorobenzène) (1460), (toluène, chlorobenzène) (1461), (toluène, bromobenzène) (1473), (chlorure de M, CO^2) (1999), où la déviation est très faible. Pour les systèmes : (acétate d'É, propionate d'É) (1736), (hexane *n.*, octane *n.*) (1907), (benzène, toluène) (1912), (toluène, éthylbenzène) (1920), la courbure serait très faible, d'après YOUNG [cf. n° **3**].

(8) Ex. : (acétone, eau) (1059), d'après TAYLOR [*617*] et SCHREINEMAKERS [*570*]; (alcool É, aniline) (258), d'après GUTHRIE [*205*]; (éther, aniline) (985), (éther, nitrobenzène) (1627), (éther, benzoate É) (1844), (éther, salicylate de M) (1885), (éther, pinène) (1938), suivant RAOULT [*470*], (CCl^4, nitrobenzène) (1224), d'après LINEBARGER [*348*].

(9) Ce cas est commun. Ex. : [benzène, acide acétique] (127), suivant NERNST [*422*]; (CCl^4, benzène) (1430), suivant ZAWIDZKI [*726*, *730*].

8° On a : (+, — +, + —, — — —; 0, 1, 0). — Cas très fréquent (1);

9° On a : (+, — +, + —, — — + —; 2, 1, 3). — Ce cas ne peut probablement se présenter, suivant MARSHALL, que dans un certain intervalle de temp., situé dans le voisinage de la T. C. D. (2);

10° On a : [+ (+ — +) +, + (+ —) —, + (+ — +) +, — (— +) —; 1, 2, 1], les parenthèses indiquant les portions de courbes non réalisables, par suite d'hétérogénéité. Ce cas se présente quand les deux constituants ne sont pas parfaitement miscibles et qu'ils sont très inégalement volatils (3);

11° On a : [+ (+ — +) +, + (+ —) —, + (+ — +) + —, — (— + —) —; 2, 2, 1] (4);

12° On a : [+ (+ — +) +, + (+ —) +, + (+ — + —) —, — (— + —) —; 2, 1, 1] (5).

Les 12 types sont donc représentés par des systèmes étudiés expérimentalement. MERRIMAN [*403*, p. 1791] indique ceux pour lesquels les constituants peuvent être séparés aisément par distillation

MARSHALL observe aussi que s'il y a hétérogénéité, les deux couches ont non seulement la même tv. totale [cf. nos 2,22], mais aussi les mêmes tv. partielles. De l'équ. différentielle de Duhem-Margules, il résulte encore que les conc. extrémant les deux tv. partielles sont les mêmes; mais l'extrémé est instable et il se forme deux couches, l'isoth. partielle étant représentée par un segment d'horizontale dans le domaine de démixtion. Cette équation donne aisément, comme condition d'extrémé :

$$\frac{d\pi_2}{dx} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{x}{1-x};$$

la première égalité n'a lieu que dans la portion irréalisable de l'isoth. partielle, où il n'y a pas miscibilité (6).

41. Formule de Vrevskij. Influence de la température sur les isothermes. — Objections de Bose aux solutions de Margules. — VREVSKIJ [*654*, p. 569 et s.], utilisant des formules de Kirchhoff (7), étudie analytiquement l'influence d'une variation de temp. sur la relation entre la conc. de la vapeur et les tv. partielles des constituants [cf. n° 30]. Il démontre d'abord [p. 573] que : quand la vitesse de croissance d'une tv. partielle entre deux temp. ne change pas pour le premier liquide, il en est de même pour le second et que l'on a la relation : $\pi_1 : \pi'_1 = p_1 : p'_1$. Ensuite il établit que : *quand la température passe de* t *à* t' *la variation de concentration de la vapeur*, dans le cas général d'un système dont la formation est accompagnée d'effet thermique, *est donnée par l'expression :*

$$\frac{y'}{y} = \left(\frac{p'_1}{p_1} : \frac{p'_2}{p_2}\right) e^{\int_t^{t_1} \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{dt}{RT^2}},$$

où y désigne le rapport entre les poids des constituants dans la vapeur, Q *l'effet thermique de mixtion* [cf. n° 18]

(1) Parmi les exemples de ZAWIDZKI, citons ici les systèmes : [CS^2, acétone] (1047), [iodure d'É, acétate d'É] (1295), [CCl^4, acétate d'É] (1301), [méthylal, CS^2] (1682), etc. — MARSHALL [*387*] trouve qu'il en est de même des systèmes : [alcool É, méthyléthylcétone] (274), [diéthylamine, acétone] (909).

(2) Un exemple est donné par le système [eau, phénol] (1718), pour les temp. comprises entre ≦ 68° et 90°, comme l'indique SCHREINEMAKERS [*564*, *584*].

(3) D'après BANCROFT [*18*, p. 101], les systèmes (benzène, soufre), (toluène, soufre) se comporteraient de cette manière. Suivant MARSHALL [*387*], il en serait peut-être de même de [SO^2, eau] (1722). A la distillation, de tels mélanges se séparent très aisément en leurs constituants.

(4) Bien qu'il soit commun, ce type est omis par OSTWALD. Il est réalisé dans les systèmes : [eau, phénol] (1718) au-dessous de la T. C. D., comme l'indique SCHREINEMAKERS [*564*]; [méthyléthylcétone, eau] (1060), [acétate d'É, eau] (1690), [éther, eau] (1708), suivant MARSHALL [*387*, p. 1362].

(5) Ex. : [eau, aniline] (949), d'après SCHREINEMAKERS [*564*], [eau, alcool isoamylique] (533), d'après MARSHALL [*387*]. Il est probable que le point az. est hors du domaine de démixtion [MARSHALL]. — Cf. n° 22.

(6) En ce qui concerne l'hétérogénéité, ajoutons que, suivant LE CHATELIER [*330*], le point d'inflexion de la courbe de tv. partielle d'une substance associée se changerait en un extrémé à une certaine temp. et qu'alors le mélange deviendrait hétérogène. Mais cette hypothèse n'est guère confirmée par l'expérience.

(7) A cette occasion, signalons que KIRCHHOFF [*252/3*] (dès 1858) essaya de calculer thermodynamiquement la tv. totale en fonction de la chaleur de mixtion et des tv. des constituants purs. Il considère la solution aqueuse d'acide sulfurique (2038). Ces recherches n'attirèrent, semble-t-il, que l'attention de WÜLLNER [*696*]. — LE CHATELIER donne une expression compliquée, entre la chaleur de mixtion, les tv. partielles, la conc. et la temp. d'ébullition, mais il néglige de discuter cette formule [cf. *Seconde partie*]. — D'après VAN LAAR [*311*, pp. 727/9], des formules telles que celles de Clapeyron, de Kirchhoff, etc. ne pourraient rien enseigner au sujet de la structure intime d'un système.



de x mol. — gr. du premier liquide avec 1 — x du second, R *la constante des gaz*. La relation est donc exprimée en fonction des lois qui, dans les constituants, lient la temp. à la tv. (1).

De ce que la chaleur de mixtion Q serait positive dans le cas de convexité des isoth. [n° 18], on déduit aisément, avec DOLEZALEK [*114*, p. 112/3; *114*a, p. 43], à l'aide de l'expression de Nernst, que l'*isotherme négative se rapproche de sa corde quand la température s'abaisse*, ce qui a effectivement lieu pour le système [acétone, chloroforme] (2107), comme le constate KUENEN [*300*, p. 117], et pour le système (éther, chloroforme) (2153), suivant DOLEZALEK et SCHULZE [*116*]. Pour les isoth. positives, Q est négative, c'est-à-dire que la tv. totale croit plus lentement avec la temp. que la tv. des constituants purs; donc : *à température suffisamment élevée, les isothermes positives tendent à se confondre avec leur corde.* Du reste, cela résulte aussi de ce que la dissociation de la combinaison entre les constituants est plus grande à temp. plus élevée (2). La formule (VI) [n° 34] conduit à la même conclusion que le raisonnement de DOLEZALEK, comme l'observe VAN LAAR [*312*, p. 606] (3).

ZAWIDZKI [*729*, p. 659] pose ces deux questions :

1° La figure des isoth. réduites est-elle influencée par la temp.? Les données manquent, dit-il, pour y répondre. Il n'y a que 2 observations (4); d'où ZAWIDZKI croit pouvoir conclure que : *très probablement la forme des isothermes réduites ne dépend que dans une faible mesure de la température* (5).

2° *Dans quelle mesure les isothermes réduites d'un constituant d'un système dépendent-elles de la nature de la seconde substance?* RAOULT [*465*, *470*], KONOVÁLOV [*277*, *281*] et ZAWIDZKI [*726*, *730*] ont nettement montré que les isoth. partielles d'une même substance dans différents dissolvants, comme les courbes de tv partielle de différentes substances dans un même dissolvant, ont des figures différentes (6).

ZAWIDZKI [*729*, p. 661] insiste sur l'intérêt qu'il y aurait à comparer aux isoth. les courbes d'autres mesures physiques, telles que pouvoir réfringent, tension superficielle, conductibilité électrique, phénomènes de mixtion, etc. Cela saute aux yeux, mais nous croyons, de notre côté, qu'*il y aurait lieu d'étudier d'abord et surtout l'influence qu'a la nature chimique des constituants d'un système binaire sur la forme des isothermes* (et des isobares). Il est probable que le degré d'association et le degré de combinaison chimique sont les deux principaux facteurs de la forme des isothermes.

Appliquant l'équ. de Duhem-Margules ainsi que l'expression de Nernst [n° 18] à la recherche de formules d'interpolation pour les courbes isothermes de la chaleur de

---

(1) VREVSKIJ [*654*, pp. 575/6] montre comment on doit faire usage de sa formule. Utilisant des données calorimétriques de Bose, il constate [pp. 576/80] qu'elle se vérifie pour les solutions aqueuses des alcools M (523), É (524) et P (528). — VREVSKIJ fait ensuite des remarques d'où résultent, comme nous l'avons dit au n° 30, une loi englobant une règle énoncée par MERRIMAN.

(2) C'est ce que confirment les expériences de K. H. INGLIS [*Proc. Ph. Soc.* 20 (1906), p. 640] pour le système (azote, oxygène), où les pressions critiques sont très inégales [cf. n° 3], et c'est ce qui a lieu aussi pour le système (CCl^4, benzène) (1430).

(3) DOLEZALEK, dans sa critique [*114a*] de la théorie [*311*] de VAN LAAR, fait observer que si l'on admet le critère de van der Waals [n° 3] pour que l'isoth. soit rectiligne, on arrive à une absurdité, attendu que les isoth. pourraient être rectilignes ou curvilignes suivant la temp. VAN LAAR [*312*, p. 605] réplique qu'il n'a jamais nié, mais qu'il a au contraire affirmé avec insistance [*311*, pp. 732, 751] (ce qui est exact), l'influence que peut avoir la temp., même basse, sur la forme de l'isoth.; mais il reconnait qu'il y a lieu d'abandonner le critère de van der Waals, ce qui n'infirmera pas sa théorie.

(4) Les voici : *a*) pour (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437), ces courbes sont rectilignes aux 5 temp., comprises dans 20°, auxquelles a opéré ZAWIDZKI; *b*) pour [toluène, acide acétique] (132), la même forme subsiste à deux températures [*726*, p. 182].

(5) Au sujet de l'influence de la temp. sur la figure des isoth., voir encore ROSANOV et EASLEY [*519*, *520*, p. 649 et s.].

(6) ZAWIDZKI [*729*, p. 660] voit dans les coefficients de Margules le moyen de mesurer l'influence de la nature de la seconde substance, ce qui conduirait à une stoéchiométrie des relations entre tv. dans les systèmes binaires.

mixtion [*12*, pp. 459/68], É. Bose met en lumière l'insuffisance des solutions de Margules, qui ne concordent pas avec l'expérience [*l. c.*, p. 469, pp. 478/83]. Des données de Marshall [*387*] confirment cette thèse. Il y a notamment discordance entre le calcul et les observations en ce qui concerne les substances associées à l'état liquide. Aussi Bose [*42*, pp. 474, 478, 480, 484] insiste-t-il sur la nécessité qu'il y aurait de rechercher d'autres solutions (1).

42. Théorie de Dolezalek. Objections de van Laar. — Suivant Dolezalek [*113/1*], on aurait simplement :

$$\pi_1 = p_1 x_1 \quad , \quad \pi_2 = p_2 (1 - x_1) \quad ;$$

la tv. partielle d'un constituant serait donc proportionnelle à sa conc. moléculaire; d'où ensuite la tv. totale. Les écarts n'auraient lieu [*113*, p. 730] que quand il y a association ou combinaison partielle entre les constituants. Mais, même dans ces cas, la loi serait encore valable pour les différentes espèces de molécules, pourvu que l'on tienne compte de coefficients relatifs à la combinaison et éventuellement au degré d'association.

Dolezalek [*114*] constate que la loi se vérifie pour des couples de gaz aisément liquéfiables, tels que (CO^2, SO^2) (1998), d'hydrocarbures liquides, pour des mélanges d'hydrocarbures liquides et de leurs dérivés halogénés, tels que [*113*, pp. 735/8, pp. 743/5] [CCl^4, benzène] (1430), (benzène, chlorbenzène) (1460), qu'elle a lieu aussi [*114*, pp. 196/203] pour les mélanges de gaz difficilement liquéfiables, p. ex. (N^2, O^2) [Inglis, 1906] et même pour la solubilité de gaz inorganiques dans des hydrocarbures liquides (2). En ce qui concerne le cas de combinaison mutuelle, Dolezalek [*113*, pp. 731/5, 742/3, 746] vérifie sa loi pour le système [acétone, chloroforme] (2107) et [*114*, pp. 192/5] en utilisant les résultats de Guthrie [*205*] pour le système tout analogue (éther, chloroforme) (2153) (3).

Par des calculs minutieux, basés sur des résultats (4) de Zawidzki [*726*, *730*], Bein [*25*] trouve également une concordance parfaite entre la loi et les mesures expérimentales. Une autre confirmation est apportée par Möller [*413*] (5).

La loi ayant ainsi lieu même pour des systèmes de constituants très différents au point de vue chimique (et par conséquent tout-à fait non-idéaux) [cf. nº 25], Dolezalek croit pouvoir conclure qu'elle est générale.

Dans un travail considérable [*116*, pp. 54/9] (6), Dolezalek et A. Schulze montrent que les isoth. partielles et totales du système (éther, chloroforme) (2153), calculées à l'aide de la loi, concordent remarquablement, bien qu'étant très convexes, avec celles tracées par Kohnstamm et van Dalfsen [*266*] pour diverses temp. Dolezalek [*114*, pp. 194/5] avait antérieurement décomposé l'isoth. totale en les isoth. partielles.

De leurs recherches sur le système (benzène, tétrachlorure d'étain) (1979), A. Schulze et Hock [*591*, p. 450 et s.] concluent (7) que pour un hydrocarbure mélangé à un sel d'un métal lourd (associé en molécules doubles), la loi serait encore vraie.

Dolezalek [*114*, pp. 212/3] trouve un nouvel argument en ce que sa loi permet de déduire de

---

(1) De l'insuffisance des solutions de Margules (qui auraient des conséquences fausses thermodynamiquement [*43*, p. 640]), Bose conclut que Zawidzki [*729*, p. 661] se ferait des illusions relativement à la possibilité d'établir, à l'aide des coefficients de Margules, une stoéchiométrie des relations entre les tv. des systèmes binaires.

(2) A cette occasion, Dolezalek [*114*, p. 208] suggère un procédé de détermination du poids moléculaire vrai (fonction de la temp. en cas d'association) d'un liquide, en mesurant une solubilité de gaz. — Pour la littérature relative à la solubilité des gaz dans les liquides, voir la bibliographie donnée par Just, *Z. ph. Ch.* 37 (1901), p. 342.

(3) Le chloroforme est associé dans une assez grande mesure au-dessous de 30°, mais non l'éther.

(4) Relatifs à : (benzène, bichlorure d'éthylène) (1437), où il n'y a ni association ni combinaison, à [CCl^4, benzène] (1430), où un constituant (CCl^4) est associé, et à [acétone, chloroforme] (2107), où il y a combinaison.

(5) Il calcule les isoth. d'un système (A, B) à l'aide des constantes obtenues par les courbes de systèmes (A, C) et (B, D); pour A, B, C, D, il prend respectivement le CCl^4, l'acétate d'É, le benzène et l'iodure d'É, dont les deux premiers ont des molécules doubles, la dernière des triples.

(6) En annonçant ce travail, Dolezalek [*114a*] promet qu'il « rendra impossible toute tentative de réplique ». Cet auteur occuperait donc une position inexpugnable. Nous allons bientôt examiner les objections de van Laar.

(7) Légitimement ?

l'expression de la chaleur de mixtion [n° 18] ces deux faits expérimentaux : 1° la mixtion de liquides non associés et non combinés n'a pas d'effet thermique [cf. n° 18]; 2° les isoth. se rapprochent indéfiniment de leur corde par élévation ou chute de temp. [cf. n° 41], suivant qu'elles sont positives ou négatives.

Enfin, d'autres confirmations de la théorie de Dolezalek sont encore apportées par des mesures physiques autres que celles de la tv. et dont nous n'avons par conséquent pas à nous occuper (1).

VAN LAAR [*311*, pp. 723/7, 732; *312*] a combattu la théorie de Dolezalek [*113/4*, *116*, *etc.*], ce qui a donné lieu, entre les deux savants (2), à une polémique (3) assez vive. VAN LAAR adresse à DOLEZALEK le reproche qu'il appliqua [*321*, chap. I] à la théorie (1904) suivant laquelle toute solution aqueuse suivrait la loi des gaz « si l'on tient compte de la mesure dans laquelle se forme l'hydrate ». DOLEZALEK, dit-il, postule qu'il y a dissociation d'une combinaison entre les deux constituants, puis il calcule dans quelle mesure il est « nécessaire » qu'elle ait lieu pour « expliquer » les écarts entre la loi « idéale »; mais sa théorie ne prouve nullement qu'il y ait combinaison chaque fois que les isoth. sont curvilignes (4). Conformément aux idées de VAN DER WAALS [*668*, p. 156] [cf. n° 3], VAN LAAR croit que les systèmes liquides ne se comportent idéalement que quand le coefficient d'influence est nul (5). Or, DOLEZALEK

---

(1) Ces travaux montrent que : *Si, dans un système binaire* (où il peut y avoir soit association, soit combinaison), *on mesure, pour une seule concentration, la tension de vapeur et si l'on en déduit une certaine constante, la loi de Dolezalek permet de déterminer, en fonction des mesures de toute propriété physico-chimique* (et non pas seulement de la tv.) *des constituants, la courbe du système pour cette propriété.* [Cf. *116*, p. 78; *590*, p. 333]. — Pour le cas de combinaison, DOLEZALEK et A. SCHULZE [*116*] le montrent, de manière lumineuse, sur le système [éther, chloroforme] (2153), qui a des propriétés très différentes de celles de ses constituants. La vérification est faite pour la constitution moléculaire (pp. 47/50, 59/60), c'est-à-dire pour la conc. du chloroforme-éther, tant dans la vapeur que dans le liquide, pour la chaleur spécifique du mélange (pp. 60/4), qui est beaucoup plus grande que celles des constituants, pour le pouvoir réfringent (pp. 69/73), pour la viscosité (pp. 73/6), pour la contraction et la densité (pp. 67/9). Par exemple, bien que la contraction soit très grande, le volume peut encore se calculer par la règle des mélanges si l'on tient compte d'un coefficient, et inversement, d'une mesure de volume, on déduit la constante de combinaison, concordant avec celle obtenue en mesurant la tv. — Pour le cas d'association, A. SCHULZE [*590*] vérifie la proposition sur [CCl^4, benzène] (1430). Le chlorure forme des molécules doubles dans une mesure qui a été calculée [*113*, *25*]. La loi de Dolezalek est encore vraie [pp. 317/23], avec toutes ses conséquences : structure moléculaire [pp. 310/6], chaleur spécifique [p. 323/8], pouvoir réfringent [pp. 328/32]. Ces propriétés physiques peuvent donc être calculées à l'aide de la loi, en tenant compte du degré d'association (qui décroit quand la temp. s'élève). — Enfin A. SCHULZE et HOCK [*591*] considèrent le système (benzène, chlorure d'éthylène) (1437), idéal (il n'y a pas d'effet thermique de mixtion) bien que les pressions critiques (48 et 53) des constituants soient assez inégales. Pour (benzène, tétrachlorure d'étain) (1979) les écarts entre la règle des mélanges et la réalité, aussi bien pour le volume que pour la chaleur de mixtion et la tv. (pp. 451/6), sont parallèles et correspondent à la structure moléculaire (pp. 453/6). Pour la chaleur spécifique, *voir* encore A. SCHULZE, *Phys. Z.* 13 (1912), pp. 425/33; etc.

(2) PATTERSON [*433*] fait aussi quelques objections, mais, suivant DOLEZALEK [*114a*, p. 40], elles ne seraient provoquées que par un simple erratum [*113*, p. 746]. Relatives à la densité du mélange (2107), elles ne nous intéressent guère.

(3) Chacun emploie, dans une certaine mesure, le procédé, cher aux avocats (leur métier, à eux, n'est pas de rechercher la vérité, mais de faire croire qu'ils la possèdent!), consistant à ne parler que des seuls points faibles de l'adversaire. Chez le savant hollandais, domine la mentalité, parfaitement légitime — faut-il le dire? — du mathématicien, qui trouve que toute belle théorie a sa valeur; tandis que chez le physico-chimiste DOLEZALEK, la tournure d'esprit serait plutôt celle de l'ingénieur : ce qui compte, ce sont les chiffres et il trouvera qu'une théorie est dérisoire et qu'elle « gaspille les mathématiques » si elle ne rend pas compte exactement de la réalité. VAN LAAR fait observer qu'avec le calcul sans la théorie, on peut tout démontrer, mais sans valeur probante réelle [*l. c.*, pp. 726/7]. Ajoutons toutefois que VAN LAAR nous semble un peu exclusif.

(4) Pour bien mettre en lumière le point de vue théorique de DOLEZALEK, au sens de van Laar, nous dirions qu'il ressemble (si l'on nous permet une comparaison peut-être un peu forcée) à celui des savants qui opinent que la physique aurait démontré l'impossibilité du miracle. C'est, suivant H. POINCARÉ, une pétition de principe! « La Science ne peut que nous faire connaître les lois des phénomènes; elle ne nous apprend pas que ces lois ne comportent aucune exception ; elle le postule, et cela n'est pas la même chose ». (H. P. à l'Université de Bruxelles, nov. 1909).

(5) Ce qui ne peut avoir lieu, en admettant l'hypothèse de Galitzine-Berthelot [n° 3], que si les pressions critiques des constituants sont égales. Dans sa réfutation, DOLEZALEK se base sur la fausseté de $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ et de sa conséquence, pour dénier toute valeur à la théorie de van Laar, que DOLEZALEK dit,

prétend éliminer ce facteur. Suivant VAN LAAR [*312*, p. 605], il est théoriquement insoutenable d'attribuer à l'existence d'une combinaison le fait que des isothermes s'écartent de leur corde, car l'équation (VI) [nº **34**] engendre tous les types de courbes, comme le montrent VAN LAAR [*311*] et KOHNSTAMM [*258/9*]. Cf. [*267*].

43. Relation de Brown, de Duhem-Margules et de Raoult étendues aux mélanges *n*aires **ou ternaires** [cf. nº **13**]. — Pour un système d'un nombre quelconque de substances chimiquement voisines [cf. nº **25**], la formule de Brown [nº **34**] se généralise comme suit :

(XVIII) $$x_1 : x_2 : x_3 : \ldots = \gamma_1 w_1 : \gamma_2 w_2 : \gamma_3 w_3 \ldots,$$

les x et les w désignant respectivement les poids relatifs des constituants dans la vapeur et dans le liquide, les γ étant des constantes à peu près proportionnelles aux tv. des substances correspondantes (¹). Donc : *les proportions des constituants dans la vapeur seraient à chaque instant les mêmes que dans le liquide non distillé, chaque poids étant multiplié par une constante convenable.*

Si les substances n'ont pas une parenté chimique étroite, ce qui a presque toujours lieu dans le cas de l'az., on est conduit à rechercher la généralisation de l'équation différentielle totale de Duhem-Margules [nº **36**]. GAHL [*175*] donne la relation pour les mélanges ternaires, mais sans en faire aucune étude. Cf. MILLER [*409*]. Dans un travail d'allure très mathématique, STORY (en 1910) considère le cas général. Faisant quelques hypothèses naturelles, notamment relatives à la continuité des tv. partielles et de leurs dérivées, il établit [*611*, p. 134 et s.; *612*], par une méthode analogue à celle qui fut employée pour le cas de deux constituants, l'équation

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \, d \log \pi_i = 0,$$

les x représentant les conc. moléculaires, les π les tv. partielles; on peut l'écrire :

$$d \log \pi_n + \sum_{\epsilon=1}^{n-1} x_\epsilon \, d \log \frac{\pi_\epsilon}{\pi_n} = 0,$$

équation différentielle linéaire homogène entre les n fonctions π par rapport aux $n-1$ variables indépendantes $x_1, \ldots, x_{n-1}$; elle est équivalente à un système de $n-1$ équations aux dérivées partielles linéaires homogènes.

STORY [*611*, p. 106; *612*, p. 137/8] en déduit la loi de Raoult [cf. nº **33**] pour un nombre quelconque de constituants, loi que, grâce à l'emploi de symboles de Kronecker (²), nous formulons ainsi :

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial x_r}\right)_{x_s=1} = (\delta_{s,r} - \delta_{s,n}) c_s \qquad (r = 1, \ldots, n-1;\ s = 1, \ldots, n),$$

c_s étant une constante pour la temp. de l'expérience. A l'aide de séries beaucoup plus convergentes que celles employées antérieurement et qui se calculent plus aisément, STORY [*611*, p. 107; *612*, p. 138/44] exprime la solution générale (³) de l'équation de Duhem-Margules généralisée. Il considère ensuite le cas particulier des systèmes ternaires [*611*, p. 116] et signale une méthode nouvelle pour $n = 2$.

SCHREINEMAKERS [*576*] donne une nouvelle démonstration de l'équation pour les systèmes ternaires. Cf. KUENEN [*300*, p. 205/38].

Des conditions d'équilibre de Planck, qu'il établit [*391*, p. 223/5, 238/45] pour un système liquide-vapeur de n constituants à 2 phases, MASING déduit, pour un tel système, les conditions de l'az. [*l. c.*, p. 226], l'expression générale de la chaleur de vaporisation et en particulier celle d'un mélange az. [p. 229].

44. Recherches d'Ostwald sur les systèmes ternaires. Lignes de distillation. — La première étude serrée des systèmes ternaires (⁴) fut faite par OSTWALD (en 1900) dans un travail [*427*] purement

---

à tort évidemment, ne reposer que sur des fondements cinétiques. VAN LAAR [*312*] réfute le « réquisitoire passionné » de DOLEZALEK, en montrant que la seule chose à changer dans son Mémoire est de remplacer l'égalité des pressions critiques par l'annulation des coefficients d'influence.

(¹) Par exemple, pour le système ternaire (acétates, M, É, P) (2441), ces constantes valent 1, 2, 4.

(²) Dans divers Mémoires [et notamment dans le Giorn. mat. (3) 5 (1914) : *Sur l'emploi du symbole de Kronecker*], nous avons mis en lumière l'utilité très grande de ces symboles.

(³) D'après VAN LAAR [*311*, pp. 730/1], l'équ. de Duhem-Margules serait une identité mathématique, qui aurait lieu dès qu'il s'agit de fonctions homogènes (de degré zéro) de nombres de molécules; en conséquence, l'opération de STORY, en vue d'obtenir les courbes intégrales, serait illusoire.

(⁴) Si la question de l'az. se heurte, déjà pour les systèmes binaires, à certaines difficultés expérimentales

théorique, qui, complété par des recherches de SCHREINEMAKERS [*565/6*, *569*; *585*], est reproduit dans le *Lehrbuch* [*428*, p. 988/1017]. Nous ne pouvons songer à exposer ici cette théorie au complet (*voir* la *Seconde partie*), et nous nous bornerons à en donner une idée, en quelques mots. Partant de ce qui était connu à cette époque sur la distillation des systèmes binaires, OSTWALD s'efforça de donner des indications sur les différents cas qui peuvent se présenter quand il y a trois substances en mélange. Il étudie, en effet, l'allure intrinsèque des surfaces isothermes des systèmes ternaires pour les diverses combinaisons de formes d'isothermes des systèmes binaires partiels. Il est amené à considérer [*l. c.*, p. 1009] des lignes, lieux d'extrémés relatifs, qui se présentent quand il y a extrémé sur le contour de la surface isotherme. Leurs projections sur le triangle des conc. [nº 14] partagent celui-ci en régions telles qu'une distillation fractionnée ne peut faire franchir ces lignes (1). Suivant OSTWALD, ces lignes de projection seraient droites. Mais SCHREINEMAKERS [*573*, *587*] critique son raisonnement pour le cas où le contour de la surface isotherme ne présente qu'un seul maximé; et, partant de recherches théoriques de VAN DER WAALS, il établit que les projections ne doivent pas être rectilignes. Cf. l'étude approfondie de RUER [*532a*].

Lorsqu'elles passent par un sommet de la surface isotherme, les lignes d'Ostwald renseignent sur l'influence qu'a, au point de vue de la distillation, la présence d'un constituant sur le système des deux autres. VAN DER WAALS [*658*, p. 424; *672*] les a recherchées théoriquement, ainsi que SCHREINEMAKERS [*569*, p. 243], qui [*572*, p. 341; *575*, p. 276; *586*; *588*] les a en outre tracées expérimentalement, d'une manière simple.

Les *lignes de distillation* donnent la composition du distillat au cours d'une distillation isotherme. VAN DER WAALS [*658*, *672*] les étudie (2) en partant de leur équation différentielle [nº 50]. VAN DALFSEN [*101*, ch. V, p. 67 s.], poursuivant ces recherches, donne les diagrammes théoriques pour les 10 cas signalés au nº 15. SCHREINEMAKERS (avec LORENTZ) [*585*; *566*, partic. p. 433] étudie par le calcul l'allure de ces courbes aux bords du triangle des concentrations (3).

Bien que le raisonnement d'Ostwald soit fautif, il se pourrait néanmoins que les lignes de distillation fussent rectilignes; mais VAN DALFSEN [*101*, chap. IV, pp. 42/66] constate qu'il n'en est pas ainsi.

Dans l'hypothèse où la vapeur qu'émet le système liquide est loin de la temp. critique et est assimilable à un gaz, VAN DALFSEN [*l. c.*] étudie l'isotherme d'ébullition dans le domaine d'homogénéité (4).

---

et surtout théoriques, on conçoit que, les complications croissant dans de grandes proportions quand on passe aux systèmes ternaires, l'étude de ceux-ci soit vraiment ardue. L'analogie est un guide précieux, mais dont il faut se défier. — [Les complications croissent au moins autant que quand on passe de la géométrie infinitésimale plane à celle de l'espace tridimensionnel. L'étude de la tv., et en particulier de l'az., des systèmes ternaires repose, en effet, sur la connaissance des surfaces isothermes et isobares; or, on sait que la question de la courbure et des singularités des surfaces présente des difficultés bien plus épineuses que le problème correspondant pour les courbes planes]. — Au tome II, nous appliquerons les ressources de l'analyse mathématique. — Parmi les anciennes recherches, il y a celles de DUCLAUX [*131*], PFEIFFER [*439*], BANCROFT [*17*] et de LINEBARGER. Nous pouvons les passer sous silence.

(1) D'où l'expression de *unüberschreitbare Linien*, que leur donne OSTWALD [*428*, pp. 991/1002]. — DALFSEN [*101*] utilise le mot *Grenslijnen*. — Aux expressions « lignes infranchissables » et « lignes de limite », nous préfèrerions « lignes de partage ».

(2) VAN DER WAALS dénomme ces lignes *koorden-enveloppen* (*voor de vloeistofphase*). SCHREINEMAKERS [*566*] les appelle ***Destillationskurven des Rückstandes***.

(3) La première étude théorique des systèmes ternaires par SCHREINEMAKERS [*565/9*, *585*] formant un ensemble imposant, nous croyons utile d'en donner le sommaire à part. Traitant d'abord du cas de l'homogénéité, il étudie les courbes d' « évaporation » et de condensation [*565*, pp. 262/9; *585*, p. 104] et recherche l'influence de la pression [pp. 269/78; p. 112] et de la temp. [pp. 278/89; p. 121] sur leur position. Passant à la distillation [*566*], il considère les lignes de dist. et les « points de dist. binaires et ternaires » [pp. 413/33]. Le cas est ensuite envisagé où un constituant a une très faible conc. [pp. 433/49]. S. étudie alors les systèmes hétérogènes [*567*; *585*, p. 173] (cf. *428*, p. 1044), en commençant par les courbes d'ébullition et de condensation [pp. 710/24], dont il suit les mouvements sous l'influence de la pression [pp. 724/40; p. 188] et de la temp. [*567*, p. 740; *568*, p. 129/41; *585*, p. 205]. Il passe ensuite à la dist. dans le cas de deux [*568*, p. 142 et s.; *585*, p. 219], puis de trois couches [*569*, pp. 227/43]. Enfin, il recherche l'influence de corps étrangers sur la tv. et sur le point d'ébullition d'un système binaire, dans le cas d'homogénéité [*569*, pp. 243/9; *585*, p. 251], puis dans le cas d'hétérogénéité [*569*, pp. 249/55; *585*, p. 259].

(4) Il considère, après VAN DER WAALS [*669*, *671*], le *point ternaire de distillation*, qui donne de précieuses indications et qui existe lorsque les 3 systèmes binaires sont az. [cf. nº 15]. Sinon il n'y a que des *points binaires*. Par exemple, le système (benzène, eau, alcool isobutylique) (2352), dont le contour de l'isotherme a deux minimés, ne possède pas de point ternaire, mais bien 3 points binaires. VAN DALFSEN considère aussi les

VAN DALFSEN [*101*] généralise les recherches de VAN DER WAALS [*669, 671*] au cas d'un nombre quelconque de constituants, mais seulement sous certaines restrictions.

45. Remarques sur la théorie analytique de la distillation fractionnée. — L'étude analytique de la distillation fractionnée est un problème qui ne laisse pas d'être très épineux, déjà pour les systèmes binaires, s'il doit être traité d'une manière sérieuse. Les chapitres IX et XVII de la *Seconde partie* lui seront consacrés. Il n'est toutefois pas inutile de donner ici quelques indications, de nature très élémentaire.

Soit L le poids du liquide dans l'alambic à un instant donné; ce liquide renferme Lx_1 de l'un des deux constituants; dL étant la masse élémentaire qui distille, on a visiblement :

$$-d(Lx_1) = -x_2 dL, \qquad \frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{x_2 - x_1};$$

d'où, l'indice 0 marquant l'état initial,

$$\text{(XIX)} \qquad l\frac{L}{L_0} = \int_0 \frac{dx_1}{x_2 - x_1},$$

relation obtenue par PLÜCKER [*455*], RAYLEIGH [*474*] et KOHNSTAMM [*260*].

Le distillat étant $L_0 - L$ et le poids du second constituant y étant $L_0 x_{10} - Lx_1$, on voit que la conc. dans le distillat a pour expression

$$\frac{L_0 x_{10} - Lx_1}{L_0 - L},$$

formule valable s'il n'y a pas de condensation dans l'alambic (cas exceptionnel de la « distillation isotherme »), sinon il n'y aurait pas de dépendance connue entre x_2 et x_1. (Cf. la *Seconde partie.*)

Dans quelques cas, on peut écrire, entre certaines limites de conc., la proportionnalité $x_2 = kx_1$, ce qui, dans (XIX), donne

$$\frac{x_1}{x_{10}} = \left(\frac{L}{L_0}\right)^{k-1},$$

formule applicable aux solutions suffisamment diluées [cf. n° **33**]. La constante k se détermine par l'expérience.

Pour les solutions moins diluées, on pourra écrire

$$\text{(XX)} \qquad \frac{1-x_2}{x_2} = K\,\frac{1-x_1}{x_1},$$

ce qui est la relation de Brown [n° **34**], donnant, dans (XIX),

$$\left(\frac{L}{L_0}\right)^{k-1} = \frac{1-x_1}{1-x_{10}}\left(\frac{x_{10}}{x_1}\right)^k.$$

Cette égalité montre que pour $L=0$, on a $x_1=0$ ou 1 suivant que $k <$ ou > 1, c'est-à-dire que *la dernière goutte de liquide dans l'alambic est formée du liquide le moins volatil* [cf. n°s **7, 9**].

Pour la vapeur, on écrirait

$$\frac{dL'}{L'} = \frac{dx_2}{x_1 - x_2},$$

équation différentielle qu'on pourrait intégrer dans les mêmes cas que la précédente.

MAKOVECKIJ [*364*], qui établit (XX) en partant du principe de l'équilibre dynamique, la vérifie pour plusieurs systèmes az.

Observons enfin que la relation de Brown peut s'écrire $d\rho : d\sigma = c\rho : \sigma$, en désignant par ρ et σ les proportions des liquides non distillés. Si R et S désignent les quantités primitives (R étant le poids du constituant le plus volatil), on a, par une intégration [*21; 22*, p. 10],

$$y\,\frac{S^c}{R}\left[c + (1-c)\,y\right]^{c-1} = c^c\,(1-D)^{c-1}\,(1-y)^c,$$

y désignant la fraction du constituant le plus volatil se trouvant dans le distillat de poids D. Cette relation sera discutée au T. II, chap. IX. La courbe (y, D) ayant cette équation peut être tracée par points.

Parmi les essais d'une théorie de la distillation fractionnée, citons ceux de GLASHAN [*191*], de BROWN [*47*], de DUHEM [*139*], de KOHNSTAMM [*260*, p. 200], de RAYLEIGH [*474*], de LEWIS [*344*] et surtout de HIRSCH [*221*] (en 1910). Partant de sa formule [(XIII), n° **36**], ROSANOV [*513*; cf. *516/7*] cherche à résoudre le pro-

---

points stationnaires et donne la condition analytique qui les caractérise [*l. c.*, chap. VI, pp. 85/97]. Nous ne pouvons ici nous engager dans cette voie.



blème de la distillation fractionnée. Quand les trois tv. varient linéairement avec la conc., sa formule se réduit à celle de Brown :

$$d \log \rho : d \log \sigma = \pi_1 : \pi_2.$$

Pour les systèmes à *n* constituants, on peut intégrer les équations différentielles que donnent la formule de Brown généralisée [nº **43**]; mais la relation n'est applicable que si le système satisfait à la règle des mélanges pour la tv. En ce qui concerne les systèmes ternaires, si les conc. dans le liquide non distillé sont représentées par x_1 et y_1, dans la vapeur par x_2 et y_2, on a, comme plus haut,

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{x_2 - x_1} = \frac{dy_1}{y_2 - y_1},$$

formule qui se généralise immédiatement au cas d'un nombre quelconque de constituants.

Pour pouvoir intégrer, il faudrait connaître l'expression de x_2 et y_2 en fonction de x_1 et y_1, ce qui a lieu pour les gaz raréfiés; mais cela ne suffit pas encore (1).

Signalons enfin qu'on peut rattacher à la question de la distillation fractionnée, la règle empirique des points milieux [cf. nºs **48, 50**].

N. B. — Après ces indications théoriques, il convient de passer à l'étude de quelques questions intéressant l'*az. considéré au point de vue pratique.*

46. Influence de la présence de systèmes azéotropiques sur l'allure de la distillation d'un mélange liquide. — Quand on distille un mélange binaire, la conc. en substance la plus volatile est plus grande dans la vapeur que dans le liquide non distillé, que ce soient les deux substances elles-mêmes qui tendent à se séparer, ou bien un mélange et la substance en excès (en mettant à part le cas-limite où les proportions initiales correspondraient précisément à la conc. az.). Cela étant, on voit aisément, et l'expérience confirme, que *c'est la matière la moins volatile qu'il est le plus aisé d'obtenir à l'état de pureté par fractionnements répétés* (2).

Les conditions d'une séparation aisée des deux constituants entre eux, ou bien du mélange az. d'avec la substance en excès (dans un système az. binaire, le fractionnement ne peut que séparer le constituant en excès d'avec le mélange à temp. d'ébullition extrémée), sont, d'après Young [*712*] : 1º que les deux courbes de température en fonction du poids du distillat soient très inclinées; 2º que l'aire qu'elles enferment soit grande (3). Ces deux conditions sont le plus souvent réalisées ensemble dans les mélanges de substances à points d'ébullition éloignés; elles ont rarement lieu lorsqu'il y a az. et surtout quand la conc. az. est petite, ce qui est, par exemple, le cas du système [alcool É, eau] (524).

Dans les mélanges ternaires, la substance la moins volatile est encore celle qu'il est le plus aisé d'obtenir à l'état de pureté; puis c'est celle dont le point d'ébullition est le plus bas; le constituant qu'on obtient le plus difficilement pur étant celui de volatilité intermédiaire. Cf. Barrell *et alii* [*20/2*]. Mais il peut se former à la fois des mélanges az. ternaires et binaires; on ne peut alors isoler qu'un seul des trois corps.

Berthelot [*27, 29, 30/4*] serait le premier à avoir observé que, *dans un mélange, les liquides ne distillent pas toujours par ordre de volatilité décroissante.* Lorsqu'il y a un ou plusieurs systèmes az. les substances peuvent même passer à la distillation dans l'ordre de grandeur

(1) Il existe un seul cas où c'est possible; si p_1, p_2, p_3 désignent alors les tv. des constituants, on trouve, avec van der Waals [*669, 671*],

$$x_1^{\,p_3 - p_1}\, y_1^{\,p_1 - p_2}\, (1 - x_1 - y_1)^{\,p_2 - p_3} = K.$$

Cette équation n'est autre que celle de la famille des *lignes de distillation* (dans le plan des xy), dont nous avons déjà dit un mot [nº **44**]. Il y correspond la famille des *lignes de condensation*, en x_2 et y_2.

(2) Bien que les questions d'appareils s'écartent de notre programme, signalons l'utilité, pour la séparation aisée des substances par voie de distillation, d'un condensateur à temp. constante. Cf. à ce sujet, Brown [*48*], Young [*712*, p. 180 et s.].

(3) Quand Δ est petit, que l'isobare a une faible courbure et qu'elle est sensiblement horizontale sur un grand arc à partir d'une extrémité (qui est souvent la plus basse), il est difficile et parfois impossible d'isoler la substance qui est en excès là où la courbe est horizontale.

décroissante de leurs temp. d'ébullition, ce qui est précisément le contraire de ce qui aurait lieu normalement (1).

ALLUARD [3/8] constate (2) que la fixité du point d'ébullition ne peut servir de critère suffisant de pureté d'une substance.

Lorsqu'il y a az., des liquides, même bouillant à des temp. différant de 65° et davantage [n° 17], peuvent être inséparables par distillation, sauf en ayant recours à des artifices [n° 53]. Il est toutefois à noter que l'az. peut disparaître si la pression varie [n° 29].

Comme l'az. est très fréquent lorsque les constituants du mélange n'ont pas une parenté chimique étroite et qu'il se produit parfois même entre substances apparentées, si les points d'ébullition sont assez voisins [n° 17], la possibilité de son existence doit toujours être envisagée (dans la plupart des cas, la *Table* renseignera à ce sujet [cf. n° 25]) dans l'interprétation chimique de l'allure d'une distillation fractionnée. L'interprétation peut devenir épineuse si deux ou plusieurs systèmes az. existent dans une mixture dont on ne connait qu'approximativement la composition chimique qualitative.

47. Extraire d'une mixture liquide inconnue une substance connue, eu égard à la présence possible d'un mélange azéotropique. — Il y a plusieurs cas à distinguer :

a) Si la courbe A, de la temp. d'ébullition en fonction du poids du distillat, est à peu près horizontale sur sa plus grande partie, puis se relève rapidement, il est probable que le constituant principal n'est souillé que d'un peu de produit beaucoup moins volatil. Toutefois, même si le point d'ébullition (ordonnée de l'horizontale) observé est celui (supposé connu) de la substance à isoler, on ne peut encore répondre de la pureté de ce liquide, que si l'on sait, par le mode même de préparation, qu'il n'existe pas de mélange az. de même volatilité que le liquide pur. La méconnaissance de ce fait a donné lieu à bien d'erreurs dans la pratique de la chimie (3). Le doute (4) sera levé par la mesure d'une constante physique, telle que le point de fusion ou le pouvoir réfringent;

b) Si le point s'élève d'abord rapidement et si la courbe est bientôt à peu près horizontale, on peut avoir affaire, soit au liquide principal mêlé d'un peu d'impuretés plus volatiles, soit à un système az. du second genre (5). Il est encore possible, mais peu probable, d'avoir un mélange du premier genre, souillé d'un peu d'une troisième substance plus volatile;

c) Si la courbe A, d'abord horizontale, monte légèrement vers la fin, si en outre les points d'ébullition des constituants sont assez voisins [n° 17] et surtout si la parenté chimique est suffisamment éloignée [n° 25], on peut avoir affaire à un mélange az. de première espèce;

d) Si la courbe monte lentement en devenant horizontale, on peut avoir un système az. du 2e genre avec un constituant en excès (6), ou, moins probablement, un mélange az. du premier genre contenant une impureté plus volatile (7);

---

(1) C'est le cas, par exemple, pour la solution aqueuse d'un mélange des acides formique, acétique, butyrique [fin liste 15], comme l'a signalé HECHT [220]. Ce renversement est très remarquable. — Dans la distillation d'une mixture [alcool É, benzène, eau] (2314), si la composition ne sort pas d'une certaine région du triangle des conc. (qu'il est aisé de déterminer), l'eau, constituant le moins volatil, passe en tête, entraîné dans le mélange az. ternaire, ensuite le restant de benzène distille, entraîné dans son mél. az. binaire avec l'alcool, puis, finalement, l'excès d'alcool, substance la plus volatile des 3 constituants [cf. n° 49].

(2) Sur les systèmes : [alcool É, eau] (524), [CS^2, alcool É] (515), [éther, CS^2] (1680).

(3) L'attention des chimistes a été attirée, sur les dangers qu'il y a de méconnaitre l'az., par une erreur de W. VAUBEL, qui prit (en 1900) pour « phényldiimine » le mélange az. }aniline, « phénylazoïmide » {. — Il est certain que bien des méprises analogues, non encore révélées aujourd'hui, ont dû être commises dans cette voie.

(4) Il serait justifié, par exemple, dans le cas d'hexane *n.*, dont on ignorerait l'origine et qui pourrait être souillé de benzène (s'il provenait du pétrole).

(5) Ce second cas, qui, cela résulte de nos expériences, est moins rare que ne le dit YOUNG, a lieu, par exemple, pour le système [acétate de M, chloroforme] (2140), où l'acétate serait en léger excès.

(6) Ce serait le cas du système [acétate de M, chloroforme] (2140), l'acétate de M étant en défaut.

(7) Ce serait le cas du système [alcool isopropylique, eau] (525), souillé d'un peu d'alcool É.



e) Si la courbure est peu accentuée et s'il y a un point d'inflexion à tangente horizontale, cas assez fréquent, il peut y avoir un mélange az. souillé d'impuretés, les unes plus volatiles que ce mélange, les autres moins. Dans ce cas, la séparation est malaisée.

D'autres circonstances encore peuvent se présenter, mais il suffira que nous ayons dit quelques mots des principales.

48. Détermination de la concentration azéotropique. Règle des points-milieux; cas d'un système binaire. — En 1902, YOUNG et FORTEY [*718; 712*, p. 204] constatèrent, sans donner d'explication, que *le poids du distillat en deçà du point-milieu* (milieu de la distance entre les points d'ébullition des constituants) *est à peu près égal au poids du composé le plus volatil,* même quand la séparation est loin d'être complète (¹).

Comme tout mélange az. se comporte, que la distillation soit isobare ou isotherme, comme une substance unique, on peut formuler la règle suivante, vérifiée par l'expérience : *En ce qui concerne l'azéotropisme du premier genre, le rapport entre le poids du constituant non en excès dans le système primitif et le poids du distillat recueilli au point-milieu est égal à la concentration primitive de cette substance. En ce qui concerne l'azéotropisme du second genre, le rapport entre le poids du corps non en excès dans le liquide primitif et le poids du résidu au point-milieu est égal à la concentration primitive de cette substance.*

Ce principe permet évidemment de doser les mélanges az., connaissant la conc. dans la mixture primitive; et inversement. Par exemple, pour le système [alcool P, eau] (528), bouillant à 87°72, le point-milieu est 93°85. Si l'on prend 76,6 d'alcool et 50 d'eau, et si le distillat recueilli au point-milieu pèse 106,7, c'est que la conc. az. est 71 °/₀ 8.

Il arrive que la temp. az. soit tellement voisine du point d'ébullition d'un constituant, que la méthode est inapplicable si c'est ce corps qui est en excès.

En général, il est utile de faire deux expériences, l'une où un des constituants est pris en excès, l'autre où il est pris en défaut. On peut ainsi contrôler et prendre la moyenne des deux résultats s'ils ne sont pas trop différents.

Cette méthode donne en général de très bons résultats, dit YOUNG, lorsque le déflegmateur est suffisamment puissant (les colonnes d'Young sont à ce point de vue remarquablement efficaces) et que la distillation est conduite lentement. YOUNG [*718*] vérifie la règle sur divers systèmes (²). Mˡˡᵉ REUDLER [*496/7*], qui a opéré sur le système (benzène, aniline) (965), donne ces conditions comme nécessaires et suffisantes pour que la règle se vérifie, et elle croit ainsi pouvoir conclure à la réciproque, ce qui nous paraît quelque peu téméraire : la règle pourrait, d'après REUDLER, servir de critère pour décider si un déphlegmateur est bon.

La méthode du point milieu a été suivie par nous pour doser plus de 350 de nos 1100 mélanges az. Dans la plupart des cas où la conz. az. fut déterminée et soigneusement vérifiée par d'autres procédés, nous avons pu constater que, quand les deux conditions énoncées plus haut sont remplies, les résultats concordaient d'une manière très satisfaisante avec ceux de la méthode du point-milieu (³). Ce n'est que quand la séparation des fractions par distillation est très difficile que la méthode devient inapplicable.

Ce procédé peut être utilisé aussi dans les cas de substances non miscibles ou partiellement miscibles [cf. nᵒˢ 2, 21/2].

(¹) Si le fractionnement était idéal, le point d'ébullition serait constamment celui de la substance la plus volatile, puis monterait brusquement jusqu'à coïncider avec le point d'ébullition de l'autre constituant. Dans ces conditions, il serait passé, en dessous du point-milieu, exactement le poids de la substance la plus volatile. Mais cette remarque n'explique guère qu'il faille prendre précisément le point-milieu.

(²) Les suivants : [alcool isopropylique, eau] (525), [*a.* P, eau] (528), [*a.* A, eau] (533), [*a.* M, hexane *n.*] (647), [*a.* M., benzène] (658), [*a.* É, benzène] (659), [*a.* P, benzène] (663).

(³) Nous n'avons trouvé d'écart sérieux (?) que pour certains systèmes az. de 2ᵉ espèce où entrent des phénols et surtout de 1ʳᵉ espèce formés de cétones et de sulfures, c'est-à-dire alors seulement que nos conditions d'expériences étaient défavorables et peu précises.



49. Nombre des voies possibles de fractionnement d'un système azéotropique. — Lorsqu'un système de n liquides est az. ainsi que ses $2^n - n - 2$ systèmes partiels [1], il y a, lors du fractionnement, tendance à la séparation des mélanges az. suivants : *a*) le mélange n^{aire}; *b*) un des n mélanges de $n-1$ constituants; *c*) un des $\binom{n}{n-2}$ mélanges de $n-2$ substances; etc.

Suivant les proportions initiales des n constituants, le fractionnement pourra se présenter d'un nombre de manières visiblement donné par l'expression

$$N \equiv \sum_{\nu=0}^{n-1} \sum_{q=n-1}^{1} \binom{n}{q_1} \prod_{1}^{\nu-1}{}^{\alpha} \binom{q_\alpha}{q_{\alpha+1}}, \qquad q_1 > q_2 > \ldots > q_\nu .$$

Pour $n = 2, 3, 4, 5$, on trouve respectivement 3, 13, 75, 541. Ainsi *ce nombre croit très rapidement avec* n, et l'étude expérimentale doit donc être déjà extrêmement laborieuse pour les systèmes quaternaires.

Si l'on fait abstraction de tous les cas-limites où des fractions viendraient à manquer, le nombre se réduit à $n!$ De ces $n!$ cas, il peut encore arriver que certains soient difficilement réalisables en pratique, à cause du rapprochement entre deux points d'ébullition consécutifs [2].

Si l'az. n'a pas lieu pour tous les systèmes partiels, mais que, des $\binom{n}{\nu}$ systèmes de ν corps, il y en ait seulement N qui jouissent de cette propriété, le nombre général des voies possibles de fractionnement est encore aisé à trouver, mais nous nous dispenserons d'écrire son expression, qui est typographiquement trop compliquée et qui intéresse moins notre sujet que l'analyse combinatoire [3].

50. La règle des points-milieux dans le cas de n constituants. Son application. — Ces préliminaires posés, arrivons à la règle des points-milieux dans le cas général. Elle est encore due à YOUNG et FORTEY [*718*].

Un point-milieu, dans le cas d'un nombre quelconque de substances, est la moyenne entre les températures d'ébullition de deux fractions consécutives. S'il y a N fractions qui se séparent normalement par distillation, leurs poids sont approximativement égaux respectivement aux poids des distillats en deçà du premier point-milieu, puis entre les points-milieux consécutifs, finalement au-dessous du dernier point-milieu.

Cela étant, pour effectuer le dosage, les proportions initiales des substances sont choisies de manière à arriver successivement à tous les cas possibles de fractionnements **aisés**. On doit connaitre les points d'ébullition des constituants, ainsi que toutes les temp. et conc. az. Ayant les points-milieux, la règle permet de déterminer très commodément les nombres cherchés [4]. Les mêmes remarques sont à faire que dans le cas des systèmes

---

(1) Une condition nécessaire est que, des n substances, il n'y en ait pas 2 qui soient de parenté chimique très étroite [cf. nº **25**], à moins que ces substances aient des points d'ébullition extrêmement voisins [cf. nº **17**].

(2) C'est le cas du système [alcool É, benzène, eau] (2314), où le fractionnement

} A, B, E { , } A, E { , A

ne peut se faire aisément, les points d'ébullition de } A, E { et de A étant 78°15 et 78°3.

(3) Voici deux exemples, pour $n = 3$:

a) Il n'y a az. que pour deux systèmes binaires. C'est le cas du système (alcool isoamylique, benzène, eau). Il y a 5 voies possibles de fractionnement. La première fraction est toujours } B, E {, les autres peuvent être :

} A, E { ; A | } A, E { ; E | (B ; A) | } A, E { | A.

b) Un seul système binaire est az. C'est ce qui a lieu pour le système (alcool éthylique A_1, benzène B, alcool isoamylique A_2). On a alors les 3 cas suivants, } A_1, B { étant toujours la première fraction,

(A_1 ; A_2) | (B ; A_2) | A_2.

(4) Il suffira d'un exemple. Pour le système ternaire [A, B, E], composé d'alcool, de benzène et d'eau (2314) et dont les données sont :

E, 100°	} A 95,57 ; E 4,43 {, 78°15 ;
B, 80°2	} B 91,17 ; E 8,83 {, 69°25 ;
A, 78°3	} A 32,36 ; B 67,64 {, 68°24 ;

} Ax ; By ; Ez {, 64°86,

binaires. YOUNG a utilisé la méthode pour doser un mélange ternaire; MERRIMAN s'en est servi [*404*, p. 1809] pour le système [acétate d'É, alcool É, eau] (2304) et nous l'avons employée pour doser quelques-uns de nos mélanges ternaires.

51. Dosage d'un mélange azéotropique à l'aide de mesures effectuées sur lui-même. — Cette méthode n'est applicable que quand la précédente l'est aussi. On isole le mélange az. par des fractionnements répétés. On détermine alors la conc. : *a*) soit par analyse chimique; *b*) soit en éliminant, le plus souvent par démixtion, un des constituants; *c*) soit en faisant une mesure physique, par exemple, de densité, de pouvoir réfringent, de pouvoir rotatoire, etc.

a) *L'analyse chimique* peut s'employer si une des substances est un acide ou une base (méthode volumétrique), ou bien si elle contient du soufre ou un halogène, et dans quelques autres cas. Mais cette méthode n'est guère recommandable en général. Toutefois, pour certains de nos mélanges az. renfermant un acide, nous avons jugé utile de doser celui-ci volumétriquement; pour certains mélanges contenant un dérivé halogéné, nous avons dosé l'halogène par une des méthodes classiques, le plus souvent par la méthode Baubigny-Chavanne, etc., etc. MARSHALL [*387*] opère chimiquement pour doser le mélange }diéthylamine, acétone{ (909);

b) S'il s'agit d'un mélange binaire, on choisit une tierce substance dans laquelle un des constituants soit aisément soluble, l'autre y étant insoluble ou à très peu près. Les deux corps se séparent alors par démixtion. Si l'on a affaire à un mélange ternaire, on obtient un mélange binaire. Le plus souvent la substance ajoutée est l'eau pure ou alcaline. Ce procédé donne des pertes, par évaporation, par adhérence (éventuellement à la matière desséchante); en outre une certaine quantité du composé considéré comme insoluble reste souvent dissous dans la solution de l'autre et il peut être nécessaire de redistiller cette solution et de traiter la première fraction par la substance opérant la démixtion, etc.

Cette méthode a été appliquée par nous (concurremment avec d'autres) pour tous les systèmes, où un phénol, très soluble dans une eau alcaline, était mélangé à une substance insoluble dans un tel milieu (hydrocarbures, dérivés halogénés, cétones, etc.), pour les systèmes formés d'acide mêlé à toute autre substance insoluble dans l'eau alcaline, pour les systèmes formés d'alcool ou cétone soluble dans l'eau, associé à un hydrocarbure, ou à un dérivé halogéné, etc., etc. Il arrive que les résultats fournis par ce procédé s'écartent de 2 à 3 % de la réalité;

c) Comme la densité az. diffère souvent fort de ce que donne la règle des mélanges, qu'il y ait contraction ou dilatation à la mixtion [cf. nº 18 et la *Table*], il est toujours nécessaire de déterminer par quelques points, d'abscisses convenablement choisies, un arc

---

on fera, en vue de déterminer x, y et z, les 5 fractionnements suivants, pour lesquels les 1er et 2e points-milieux sont respectivement :

} A, B, E {;	} A, E {;	E	71°55, 89°1 ;
} A, B, E {;	} B, E {;	E	67°05, 84°6 ;
} A, B, E {;	} A, B {;	A	66°55, 73°3 ;
} A, B, E {;	} B, E {;	B	67°05, 74°7 ;
} A, B, E {;	} A, B {;	B	66°55, 74°2.

Dans chacune de ces 5 opérations, on pèse le distillat recueilli au point-milieu, et le distillat entre les deux points-milieux; en vertu de la règle, ces poids sont égaux respectivement à ceux des mélanges az. ternaires et binaires, qui seraient obtenus si la séparation était parfaite. Dans le premier cas, par exemple, le poids du corps B dans le mélange ternaire est évidemment le poids de B se trouvant dans la mixture primitive; le poids de A est celui qui a été pris, diminué de celui qui se trouve dans le mélange az. binaire (et qui peut être calculé); le poids de E est donné par différence. Pour réaliser le premier cas, on peut prendre 66 de A, 74,2 de B et 50,5 de E; on trouve alors, comme poids des deux distillats respectifs, 99,9 et 51,8, d'où l'on conclut aux conc. respectives de 16,5, de 74,3 et de 9,2 pour les substances A, B, C, dans le mélange az. ternaire. Pour chacun des trois nombres, on prend la moyenne des résultats des 5 expériences, car si l'on s'en tenait à une seule des 5 voies de fractionnement, il serait à craindre que les chiffres trouvés ne s'écartassent trop de la réalité.

de la courbe de densité, arc dont le milieu corresponde approximativement à la conc. az. prévue.

Ont procédé par mesure de densité : YOUNG et FORTEY [717] pour les mélanges az. de l'eau et des alcools solubles. BROWN [50] avait aussi suivi cette méthode dans quelques cas. Nous l'avons utilisée pour une trentaine de systèmes très divers (1).

Pour un mélange ternaire formé d'eau, d'un alcool soluble et d'un hydrocarbure, après avoir déterminé par démixtion la conc. de l'hydrocarbure, YOUNG et FORTEY [717] obtiennent celle de l'alcool par une mesure de densité. C'est le procédé que nous avons suivi, à côté de la méthode des points-milieux, pour la plupart de nos nouveaux mélanges az. ternaires (voir la *Table* III) que nous avons dosés;

d) Pour le pouvoir réfringent ou l'indice de réfraction, il y a la même remarque à faire que pour la densité. LEHFELDT [*334, 338a*] et ZAWIDZKI [*726, 730*] ont suivi cette voie pour divers mélanges az., dosés très soigneusement.

On peut enfin procéder par la mesure du pouvoir rotatoire (c'est ce que nous avons fait pour quelques systèmes renseignés dans la *Table* (2)) par la mesure de la conductibilité électrique, du point de fusion, de la viscosité, de la force électromagnétique, etc., en déterminant toujours un arc de courbe à cheval sur l'abscisse donnant la conc. présumée.

52. Détermination de la concentration azéotropique par approximations successives. — *a*) On distille, sous pression invariable, des mélanges de différents dosages connus, en commençant par une conc. présumée voisine de la conc. az. du système binaire. On corrige ensuite, en tâtonnant, et l'on arrive ainsi, d'approximation en approximation, au mélange az. et à la conc. cherchée. Cette méthode fut suivie par ROSCOE et DITTMAR [*530, 532*] pour les solutions aqueuses des acides forts (voir *Table*, liste **302**), par RYLAND [*535/8*] pour les 45 cas déterminés par lui. Cf. [*366*]. Nous avons fait de même pour la plupart de nos onze cents mélanges az., mais en vérifiant le plus souvent le dosage par d'autres méthodes (souvent par la règle du point-milieu);

b) Si la temp. az. est voisine du point d'ébullition d'un constituant (ce qui ferait correspondre une grande variation de conc. à une variation de temp. à peine observable) et si les deux substances du système binaire ont des densités ou des pouvoirs réfringents suffisamment différents, on s'arrêtera à la conc. du mélange dont la tête et la queue ont la même densité (3) ou le même indice de réfraction. Nous avons appliqué cette méthode dans maints cas.

On pourrait aussi mesurer l'abscisse du point d'intersection des deux courbes (à peu près rectilignes) de la densité considérée comme fonction du poids du distillat [cf. nº **53**].

La méthode *a*) est laborieuse dans le cas de 3 constituants, à moins qu'on se contente d'une approximation grossière, comme nous avons fait dans certains cas. Pour les mélanges ternaires, il arrive souvent que la temp. az. est fort voisine du point d'ébullition d'un constituant [cf. nº **16**]. Dans ce cas, on peut encore appliquer la méthode par approximations successives, à condition de mesurer, par exemple, *et* des densités *et* des indices de réfraction.

53. Dosage graphique d'un mélange binaire azéotropique. — A) *En partant des tensions de vapeur ou des points d'ébullition.* On trace par points l'isobare ou l'isotherme. C'est la

(1) Les suivants (Tables) : 42, 50, 144, 173, 303, 309, 321, 348, 396, 406, 457, 483, 490, 501, 514, 515, 550, 638, 671, 723, 736, 751, 898, 928, 974, 1012, 1047, 1154, 1160, 1375, 1526, 1637, 2021, 2110.

(2) Notamment pour 492, 755, 898, 1475.

(3) Pour le système [alcool É, eau] (524), qui remplit les conditions signalées, il est tout indiqué de mesurer la densité. C'est ce qu'ont fait YOUNG et FORTEY [*716*]. Dans ce cas, suivant que la queue a une densité plus petite ou plus grande que la tête, le liquide en excès est l'alcool ou l'eau; la densité az. se trouve évidemment comprise entre les deux nombres obtenus dans les deux cas pour les fractions premières. On a ainsi un moyen de resserrer de proche en proche les limites supérieure et inférieure entre lesquelles se trouve comprise la densité cherchée.



méthode suivie par RAYLEIGH [*474*] et par d'autres physiciens. Il arrive souvent que l'allure de la courbe est telle que l'extrémé se lise aisément, tandis que l'extrémant, nombre cherché, se mesure avec beaucoup moins de précision.

Il est évident que la méthode ne se prête guère à être étendue aux mélanges à plus de deux constituants. Pour les systèmes ternaires, on pourrait, il est vrai, avoir recours à la géométrie descriptive.

B) *En partant de concentrations dans le liquide et dans la vapeur.* On trace la courbe donnant le rapport des conc., soit en poids, soit moléculaires, dans le liquide et dans la vapeur, en fonction de la proportion d'un constituant dans la vapeur; c'est ainsi qu'opère RAYLEIGH [*474*]. Ou bien, on trace la courbe du rapport des poids ou des nombres de molécules-grammes des deux constituants dans le liquide, en fonction du même rapport dans la vapeur. ZAWIDZKI [*726*, *730*] prend les logarithmes de ces rapports. En tout cas, la conc. az. est donnée, sur la courbe, par le point à coordonnées égales.

VREVSKIJ [*654*, p. 552] trace, pour les solutions aqueuses des alcools M, É, P, (523, 524, 528), la courbe de la conc. moléculaire du liquide en fonction de celle de la vapeur;

C) *A l'aide de la formule de Brown.* Les nombres relatifs de molécules ou les poids relatifs w_A et w_B des constituants dans le liquide, et dans la vapeur, x_A et x_B, peuvent être obtenus par des expériences; on trace la courbe de la quantité $R \equiv \frac{x_B}{x_A} \cdot \frac{w_A}{w_B}$ en fonction de la conc. cherchée. Cette méthode, employée pour le système [méthylal, CS^2] (1682), a donné 46 % CS^2.

REMARQUES. — Ces diverses méthodes donnent des résultats dont la concordance est très satisfaisante. Quand la temp. az. est voisine du point d'ébullition d'un constituant seules les méthodes décrites au n°s 52*b*, 53*b*, 53*c* sont utilisables. — Il est important d'observer que *certains de ces procédés de dosage peuvent en outre servir à rechercher s'il y a azéotropisme* (1).

54. Séparation des constituants d'un système azéotropique binaire par distillation en présence d'une troisième substance. Premier cas. — Préparation de l'alcool absolu. — YOUNG a songé, le premier, en 1902, à séparer les constituants d'un mélange az. binaire en distillant en présence d'une troisième substance. Dans cette méthode, il faut distinguer deux cas.

Le premier est celui où *la substance ajoutée forme système azéotropique* (*ternaire*) *avec les deux autres*. Dans ce cas, on conçoit que la séparation soit possible par addition de cette substance, pourvu que le rapport entre les poids des deux constituants dans leur mélange az. diffère du rapport entre leurs poids dans le mélange az. ternaire qu'ils forment avec le nouveau corps, et que ce mélange ait un point d'ébullition suffisamment plus bas que la mixture principale.

Prenons des exemples. YOUNG [*702*, *710a*, *711|a*] imagina cette méthode à l'occasion de la préparation de l'alcool absolu. Théoriquement, il suffit de distiller l'alcool à déshydrater, en présence d'une quantité de benzène comprise dans un certain intervalle. L'eau est entraînée dans le mélange az. ternaire (2314), qui distille le premier (à 64°86); puis l'excès de benzène (il y en a si cette substance a été ajoutée en quantité suffisante) passe, à 68°24, dans son mélange az. avec l'alcool; enfin (si le benzène n'a pas été ajouté en trop grande quantité), on obtient, en queue, l'alcool absolu (à 78°3). Cet exemple suffit à mettre en lumière le mécanisme de la méthode. Soit dit en passant, le procédé n'est pas pratique pour obtenir l'a. absolu, et il n'a pas été donné comme tel. Son exécution est pénible et il y a une assez grande perte d'a. (2).

(1) C'est ainsi que YOUNG fut amené à attribuer l'az. au système (CCl^4, benzène) (1430). Dans plusieurs cas douteux nous y avons eu également recours.

(2) Si l'on part de 1 k. d'a. à 95 % en volume, c'est-à-dire à 92,4 % en poids, il faut théoriquement distiller l'a. avec 760 gr. de b., mais on entraînera dans le mélange ternaire 190 gr. d'a. pur en même temps que les 76 gr. d'eau. Ensuite, comme la temp. d'ébullition du mélange az. ternaire ne diffère que de 3°38 de celle du mélange

Les alcools isopropylique, B. 3. (1), allylique (L.) et P, formant chacun, comme l'alcool É, un système az. ternaire avec le benzène et l'eau, ils peuvent être déshydratés par distillation en présence de benzène.

55. Deuxième cas. Exemple. — *Si la substance ajoutée ne donne pas un système azéotropique ternaire avec les deux autres* (2), **on peut encore arriver au but, à condition que le**

}a., b.{ (659), une partie notable de celui-ci est entraîné avec le mélange az. ternaire, qui ne distille pas pur. Il faudra donc plus de 760 gr. de b. pour enlever l'eau et le b. employé en excès entraînera environ la moitié de son poids d'a. Autre circonstance défavorable : la distance entre les points d'ébullition de l'a. et du mélange }a., b.{ ne dépasse guère 10°. Même avec un déphlegmateur puissant (colonne Young à 18 sections, p. ex.), il est pénible d'enlever les dernières traces de b., d'où nouvelle perte d'a.

On a essayé d'autres substances que le benzène. Young a songé à l'hexane *n*. En 1909, nous avons examiné les avantages et inconvénients de l'emploi de cyclohexane, substance encore assez rare actuellement. Chavanne, qui a pris connaissance de notre travail, a examiné d'autres corps [*92*]. Au cours de ses recherches sur l'isomérisation des bichlorures d'acétylène stéréoisomères obtenus par fractionnement du bichlorure commercial, Chavanne a observé que ces deux individus chimiques forment avec l'alcool É des mélanges az. (binaires) (**339**, **345**), avec l'eau et l'alcool des mélanges az. ternaires (**2240**, **2243**). (Songeant à l'action stabilisante de l'alcool sur le chloroforme, Chavanne fut amené à rechercher ces cas d'az., en s'inspirant de la grande fréquence de l'az., que notre travail de 1909 lui avait révélée.) L'un ou l'autre ou le mélange commercial pouvaient dès lors être utilisés comme le b. ***A priori*** leur emploi paraissait plus avantageux. On peut se procurer le bichlorure à bas prix, le régénérer aisément et, les points d'ébullition des deux isomères étant respectivement 48°35 et 60°25, la séparation de l'a. absolu et des mélanges devaient être facilement réalisable. Des données indiquées dans la ***Table*** [liste **360**], il résulte ce qui suit. La perte en a. due à la formation du mélange az. ternaire est un peu supérieure à celle qui résulte de l'emploi du b. si l'on utilise l'isomère bouillant à 48°35, un peu inférieure si l'on emploie l'isomère bouillant à 60°25, le titre de l'a. entraîné dans le mélange az. ternaire étant 71,5 % avec le b., 80 % et 69,5 % avec les deux bichlorures. En utilisant pour la déshydratation un mélange à poids égaux des deux isomères, c'est-à-dire à peu près le bichlorure commercial, la perte théorique en a. est peu supérieure à celle que donne le b., 210 gr. au lieu de 190; en employant le mélange en équilibre [cf. liste **47**, Note] des isomères, on perd 190 gr. d'a. Donc, ni avantage, ni désavantage. En réalité, il faut employer plus de bichlorure que la quantité calculée (3,5 fois le poids d'a. à 92,4 % pour le mélange à poids égaux des isomères — 2,9 fois ce poids pour le mélange en équilibre), *une* partie étant entraînée à l'état de mélange binaire, et la perte réelle en a. est supérieure à la perte calculée. Mais cet inconvénient doit être moins grave que si l'on emploie le b., parce que les mélanges az. binaires sont ici beaucoup moins riches en a. (6 % et 9,8 % au lieu de 32,36 %, 30,25 % et 22 % respectivement pour le benzène, le cyclohexane et l'hexane *n*). Une supériorité du procédé de Chavanne découle du fait que le point d'ébullition de l'a. dépasse de 20°6 celui du mélange az. binaire le moins volatil (*). L'emploi d'une colonne d'Young à 8 sections et une lente conduite de la distillation permettent d'enlever aisément les dernières traces de bichlorure qui, à ce point de vue, est même supérieur à l'hexane *n*. Chavanne a reconnu expérimentalement que pour obtenir de l'a. à 99,95 % à partir de 1 k. d'alcool à 92,4 %, il faut 6,5 k. du mélange en équilibre des bichlorures, c'est-à-dire plus de 2 fois le poids théoriquement indispensable et qu'on n'obtient que 400 gr. d'a. absolu. Les pertes d'a. sont donc beaucoup plus grandes que dans le procédé à la chaux, qui reste le plus pratique.

(1) Prenons, avec Young [*716*, *719*] le cas du mélange }alcool B 3., eau{ (526), de point d'ébullition 79°9 et contenant 88,24 % d'a. Comme il n'y a que 2°65 de différence entre la temp. az. et le point d'ébullition de l'a., celui-ci ne peut s'obtenir à l'état de pureté par fractionnement, même si l'on a recours à un déphlegmateur très puissant. La distillation en présence de b. permet de résoudre la question assez facilement, le rapport entre les poids de l'eau et de l'a. étant 3 fois plus grand dans le mélange az. ternaire que dans le binaire. Par exemple, si l'on part de 100 gr. de ce mélange, les 11,76 gr. d'eau qu'il renferme nécessitent 102 gr. de b. pour former le mélange az. ternaire. Si la séparation était parfaite, on obtiendrait 145 gr. de ce dernier et 57 gr. d'a; en pratique on recueille moins de ce mélange, un peu du mélange }a., b.{ et le résidu d'a., les fractions 2e et 3e renfermant un peu d'eau. Il vaut donc mieux ajouter un peu plus de b., soit 125 gr. — Young [*716*, p. 729] signale que l'alc. B. 3. le plus pur est celui obtenu de cette manière.

(2) En d'autres termes, s'il n'y a de minimé que *sur* le triangle équilatéral de référence et non à l'intérieur [cf. n° **14**].

(*) Pour le benzène, le cyclohexane et l'hexane *n*, les différences resp. sont 10°, 13°14 et 19°6. — Le cyclohexène et le cyclohexadiène 1.3. (substances assez peu abordables; cf. Appendice) se comportent à peu près comme le benzène et le cyclohexane [*Table*, liste **58**].



3e corps forme un mélange az. binaire à temp. d'ébullition suffisamment plus basse que celle du mélange primitif. Le principe de la méthode est le suivant : *Si deux liquides forment un mélange az.* }A, B{, *à point d'ébullition* t_1, *et si en outre* B *forme avec une substance* C *un mélange* }B, C{, *à temp. d'ébullition* $t_2 < t_1$, *on peut séparer* A *de* B *par distillation : on ajoute à* }A, B{ *autant du corps* C *qu'il en faut pour constituer le mélange* }B, C{ *et l'on soumet au fractionnement le système ternaire obtenu. Tout le mélange* }B, C{ *passe théoriquement à* t_2 *et la substance* A *reste à l'état de pureté.*

Cette méthode est utilisable, comme le montre Young, pour séparer le benzène d'avec les alcools supérieurs par distillation en présence d'eau, car ces alcools ne forment pas de système az. avec le benzène (1) et la première fraction est constituée par le mélange }benzène, eau{. Young applique ce procédé au cas de l'alcool isobutylique (2).

Cette méthode d'Young a ensuite été appliquée par Golodetz et Benedix [*195, 198/9*], en vue de séparer les constituants de mélanges, et généralisée au cas de mixtures de liquides à points d'ébullition suffisamment voisins (3). Dans les huiles de houille, ces auteurs ajoutent de l'alcool M pour obtenir le benzène, qu'ils séparent ensuite de l'alcool par addition d'eau (4).

En général, étant donnée une mixture az. binaire dont on veut séparer les constituants, on choisira, en consultant la *Table*, une troisième substance qui, suivant qu'elle forme ou non mélange ternaire az., devra satisfaire aux conditions énoncées au no 54 ou à celles prescrites dans le principe souligné. Il conviendra aussi que la substance soit courante et la plus accessible qu'il se peut (5).

---

(1) Il en est de même pour l'alcool M, mais avec lui la première fraction est le mélange }a. M, b.{ (658), ce qui fait que la méthode du texte devient inapplicable. Par contre, on peut séparer le b. en agitant le mélange avec de l'eau, car l'a. M (comme l'a. É) est en quelque sorte plus soluble dans l'eau que dans le b. Au plus grand est le poids moléculaire de l'a. au plus difficile (au point d'être impossible) est la séparation du b. par agitation en présence d'eau.

(2) Si, par exemple, on a du benzène mélangé à 10 % d'alcool isobutylique (666), ces corps ne peuvent être séparés par distillation fractionnée, car la conc. az. de l'a. est 9 %, 3. Ils ne peuvent davantage être séparés par démixtion en ajoutant de l'eau, à cause de la plus grande solubilité de l'a. dans le b. que dans l'eau. Mais si, après avoir ajouté un peu d'eau, on distille la mixture ternaire, la première fraction est formée du système hétérogène }eau, b.{ (1700), à point d'ébullition 69°25 et renfermant 91,2 % de b. En vue d'éliminer tout le b., on ajoutera 8,7 % d'eau ; il y aura alors tendance à la séparation des fractions suivantes : 1° le système }b., eau{; 2° l'a. isobutylique pur (108°05); et, comme la distance entre les points d'ébullition des deux fractions est considérable, la séparation est aisée. Si l'on ajoute trop d'eau, on aura une fraction intermédiaire }a., eau{ (531), à point d'ébullition 89°8 et contenant 66,8 % d'a. Si l'on ajoute trop peu d'eau, il restera du b., qui formera mélange az. avec l'a. Dans chacun de ces cas, le résidu sera de l'a.

(3) Ils considèrent : }toluène, acide acétique{ (132), par le benzène ou l'eau ; }alcool M, benzène{ (658), par CS^2; }butyrate d'É, bromure d'isoamyle{ (1324), à l'aide d'alcool P; (benzène, toluène) (1912), par l'alcool M.

(4) En vue de monnayer cette découverte, un brevet a été pris ! « Le désintéressement est une vertu générale chez les savants. L'appétit de l'argent leur est presque toujours inconnu ». L'immortel H. Poincaré ajoute : « La Science est grande, elle est belle, elle est bonne. Ceux qui la cultivent pour elle-même se sentent purifiés par ce culte désintéressé ». — Au surplus, que doit la postérité à ceux qui se font bien payer de leur vivant ?

(5) Nous avons dressé une Table qui donne, pour chaque système az., la substance la plus avantageuse à incorporer au mélange. Cette Table, qui pourrait être d'une grande utilité dans certaines préparations chimiques, est assez longue et nous avons bien dû nous résigner (sous peine de trop allonger cet ouvrage) à la supprimer. Peut-être la publierons-nous un jour, séparément ou dans quelque Recueil périodique.

FIGURES

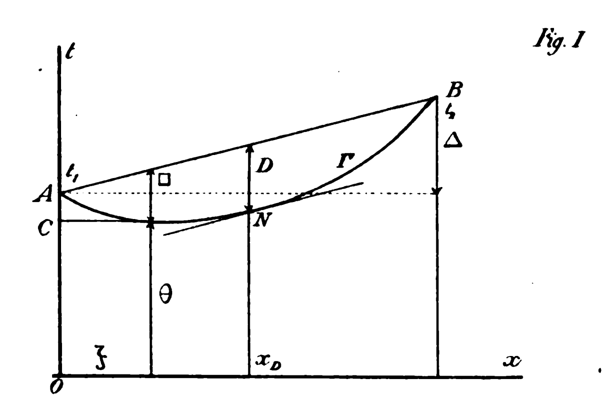


Fig. II

t
cyclohexane
%

Courbe de Saturation du Système (alcool M., cyclohexane).

ADDITIONS.

p. **2**, l. 8 en remontant, au lieu de *333/7* lire *335/7, 338a, 339*.

p. **2**, fin, ajouter : En ce qui concerne le cas de miscibilité partielle, voir enfin : CHARABOT et ROCHEROLLES [*91*], RECHENBERG et WEISSWANGE [*176*], BOSE [*43a*].

p. **3**, l. 13 [dans n° **3**], ajouter : REGNAULT s'est aussi occupé de ce cas. Il formule [*491*, p. 729] cet énoncé (d'accord avec les conclusions antérieures de MAGNUS [*353/8*]) : « *Lorsque deux substances volatiles sont dissoutes l'une par l'autre, la vapeur complexe qu'elles émettent dans le vide possède, généralement, une tension moindre que celle qui appartient au liquide le plus volatil à la même temp. Mais, pour un grand nombre de ces mélanges binaires et peut-être pour tous, il est possible de trouver des proportions pour lesquelles le mélange émettrait des vapeurs qui auraient une force élastique supérieure à celle de la substance la plus volatile, quoique moindre que la somme des forces élastiques des deux liquides mélangés.* » MOUTIER [*418a*, pp. 166/70] prétend, à tort comme le prouve DUHEM [*136*], que cet énoncé ne serait pas d'accord avec la théorie. DUHEM [*136*, p. **16**], utilisant la notion de potentiel thermodynamique, démontre que : « *la tr. mixte qui surmonte le liquide, a une certaine temp., est toujours inférieure a la somme des tr. que les liquides possèdent à cette temp.* ».

p. 7, l. 8, au lieu de *136/7* lire *137*.

p. **11**, l. **14**, fin, ajouter : cf. n° **19**.

p. **13**, l. 6, au lieu de *18* lire *18/9*.

p. **15**, note (²), fin, ajouter [*458*].

p. **16**, l. **17**, ajouter : ainsi que celles de MAKOVECKIJ [*360, 362*].

p. **16**, note (²), ajouter : Cf. KIRCHHOFF [*252/3*], MOUTIER [*418a*, pp. 154/60], DUHEM [*136*, p. **24** s.], NERNST [*424*].

p. **18**, l. **4**, ajouter : DUPRÉ [*151/3*] indique les rapports qui existeraient entre la chaleur spécifique d'un système et sa chaleur de mixtion [cf. n° **18**]. — Pour ce qui concerne la relation entre la tv. des mélanges binaires et leur densité, voir DOROŠEVSKIJ *et alii* [*122, 124*].

p. **18**, ll. 5/13, MAKOVECKIJ [*361, 365*] avait indiqué la relation entre la chaleur latente de vaporisation et la tv. des mélanges.

p. **18**, fin n° **19**, ajouter : Cf. DUNSTAN [*150*], DRUCKER et KASSEL [*128*], BINGHAM [*36*] et MATHEWS et COOKE [*392*].

p. **18**, note (¹), fin, ajouter : Cf. DOROSEVSKIJ [*117*], pour les systèmes (alcools saturés, eau), et MAKOVECKIJ [*360, 362*].

p. 23, l. 23, *N. B.* Déjà antérieurement [*136*, p. 16 et s.], DUHEM s'était occupé de la loi de Regnault pour le système [éther, eau]. D'une formule qu'il établit (en s'inspirant de recherches de KIRCHHOFF [*252/3*]), pour la chaleur de mixtion, DUHEM [*136*, pp. 28/30] conclut que : « *Lorsqu'on ajoute de l'éther à un mélange d'éther et d'eau qui suit la loi de Regnault, aucune quantité de chaleur n'est dégagée ni absorbée. — La chaleur mise en jeu lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'eau à un mélange d'éther et d'eau qui suit la loi de Regnault est indépendante de la composition du mélange. On peut la calculer au moyen des tr. saturées des constituants purs.* »

p. **24**, l. **8**, après 1365/7, ajouter : cf. *388/90*.

p. **24**, l. 24, après VAN DER WAALS, ajouter : [*658*, p. 360].

p. **24**, l. **21** en remontant, après 461, ajouter : 472, *584*.

p. **24**, l. 20 en remontant, ajouter : DRAPER, SCHUNCKE, BÖDTKER, KLOBBIE [voir la *Table*, syst. *1708*], MEERBURG [*396a*], SCHEFFER [*556*].

p. **24**, l. 12 en remontant, après *564*, ajouter *577, 584*.

p. 28, ll. 13/14, **21**], lire **21**], cas de (Pb, Cu) (1696), au lieu de 1996 lire 2190*a*.

p. **30**, l. **14**, entre les crochets, lire : *523/32*; partie. *524*, p. 353.

p. **30**, l. **16**, au lieu de ou nitrique lire nitrique et d'autres.

p. **30**, l. 26 en remontant, au lieu de rattaché ... [*400/1*] lire rallié ... [*397, 399/401*].

p. 30, note (²), l. 1, supprimer [*l. c.*]; au lieu de [*170/a*] lire [*170/1*].

p. 32, au lieu de [*271, 277*] lire [*271, 273, 277, 281*].

p. 38, l. 13 en remontant, supprimer *130*.

p. **39**, l. 13, au lieu de [*1*] lire, p. 397/405; *338a*].

p. **39**, l. 6 en remontant, au lieu de *316 a, b* ... [*334*] lire *316 a* θ ... [*334*; *338a*].

p. 52, l. 5, ajouter : SCHREINEMAKERS [*569*; *585*, pp. 255/6] démontre que : *Par l'addition d'une troisième substance S à un mélange binaire homogène M, l'augmentation ou la diminution de tv. ne tient pas uniquement a la répartition de S entre le liquide et la vapeur. Mais si M est az., il se comporte comme un corps unique, la tv. s'abaissant ou s'élevant suivant que c'est dans le liquide ou dans la vapeur que le nouveau constituant est le plus concentré. — Si, a un système binaire hétérogène* [*569*; *585*, p. 262], *on ajoute, la temp. étant constante, une troisième substance, la tv. s'élève ou s'abaisse suivant que la conc. du corps ajouté est plus grande ou plus petite dans la vapeur.*

SECONDE DIVISION

TABLES DES MÉLANGES

ENVISAGÉS QUANT A

LA DISTILLATION

N. B. — *Il y a trois Tables : deux pour les 2200 systèmes binaires (az. de 1re et de 2e espèces), une pour les 250 systèmes ternaires.*

Pour les raisons exposées au nº 25 *(p. 27), ces Tables sont subdivisées en* listes *qui, procédant par* ***fonctions chimiques****, sont classées et numérotées par* ordre alphabétique *de ces fonctions.*

Dans chaque liste, les systèmes se suivent par ordre de volatilité décroissante. *Dans le cas spécial où les constituants ont les mêmes fonctions chimiques, on suit l'ordre de temp. d'ébullition croissante du composé le plus volatil. Pour l'ensemble des Tables. les mélanges n'ont qu'une seule* ***numérotation****.*

Pour un même système, les renseignements sont, le plus possible, cités par ordre chronologique.

Dans les deux Tables des systèmes binaires, ***les colonnes conservent toujours la même signification suivant leur position*** *: la première désigne le nom de la substance (souvent avec des renseignements secondaires, tels que point de fusion, densité, etc.), la seconde indique le point d'ébullition de ce constituant, la troisième renseigne (sauf indication contraire, pour 760 mm) la temp. az. ou pseudo-az. (dans ce cas marquée* Hé*), la quatrième signale en %* *la conc. en poids de la* substance citée en tête, *la cinquième colonne donne sa conc. moléculaire, l'antépénultième contient la densité az. (à 0º, par rapport à l'eau à 4º, sauf indication contraire), l'avant-dernière indique l'abaissement (+) ou l'élévation (—) de temp. par mixtion des constituants en proportions az. (sauf indication contraire)* (1)*, la dernière colonne fournit, outre des observations éventuelles sur le degré de netteté de l'opération, le nom de l'auteur accompagné du numéro que son travail occupe dans la liste bibliographique alphabétique. — Il arrive que, des renseignements faisant défaut, des colonnes viennent à être vides. — Lorsque les constituants d'un système ont mêmes fonctions chimiques, la disposition est légèrement différente : les deux premières colonnes contiennent la désignation des substances, les 3e et 4e donnent respectivement leurs points d'ébullition, les quatre suivantes renferment la temp. az., la conc. en poids, la conc. moléculaire de la première substance citée, la variation de temp. à la mixtion ; mais ces quatre colonnes manquent souvent.*

Les nombres placés (exceptionnellement) entre parenthèses, dans des colonnes, ne sont pas ceux de l'auteur cité, mais sont donnés par nous-même.

Les renseignements relatifs aux systèmes azéotropiques sous 760 mm, sont imprimés en caractères plus grands.

Chaque liste est suivie de ***Conclusions*** *relatives aux constantes az. et aux phénomènes accompagnant la mixtion des constituants. Lorsque les données numériques expérimentales sont suffisantes, on énonce des lois (empiriques) [cf. p. 23].*

---

(1) Par exemple, pour (système [9]) « 95 : 0,4∽ » lire : à temp. ordinaire, la mixtion de 95 % d'ac. prop. à 5 % de furfurol détermine une chute de temp. d'environ 0,4 degré. — Pour (système [22]) « 1,1 Hé » lire : l'ac. form. et l'i. É, réunis en proportions az., forment un système hétérogène et la chute de temp. est de 1º1.

Sous la rubrique **Opérer sur** *(ou* **Op. s.***), on indique les systèmes, suffisamment accessibles, qu'il y aurait lieu de soumettre à l'expérience; les caractères sont* e s p a c é s *quand l'az. est très probable.*

Les **produits utilisés** *par nous proviennent presque tous de la maison* **Kahlbaum**; *quelquefois nous les avons préparés nous-même (c'est le cas, notamment, de quelques corps, assez rares, renseignés dans l'*Appendice). *Mais presque toujours, et sauf indication contraire, les substances ont été préalablement purifiées par fractionnement soigné.*

Comme **appareils**, *nous avons employé, pour les mélanges très volatils, des colonnes de* **Young** *à 3, 5 ou 8 sections, suivant les cas; pour les systèmes peu volatils, nous avons fait usage de colonnes* **Vigreux**, *plus ou moins longues. Pour la mesure des temp., nous nous sommes servi de thermomètres* **Baudin**, *sur lesquels on parvient à lire le 1/50e de degré.*

Les **distillations** *ont été menées à la vitesse moyenne de 4 gouttes en 3 secondes.*

ABRÉVIATIONS :

A = amyle, amylique.
Ā = isoamyle, — ique.
ac. = acide.
acét. = acétate, acétique.
al. = *et alius* ou *et alii*.
alc. = alcool.
ald. = aldéhyde.
am. = amine.
as. = asymétrique,
az. = azéotropique, — isme.
b. = benzène.
B = butyle, butylique.
B̄ = isobutyle, isobutylique.
br. = bromure.
but. = butyrate, butyrique.
c. = cétone.
chl. = chlorure.
conc. = concentration.
éth. = éthylène.
E = point d'ébullition.
E = éthyle, éthylique.
F = point de fusion.
form. = formiate, formique.
g. = gr. = gramme.
Hé = hétérogène, — généité.

i. = J = iodure.
isobare ≡ courbe de la temp. d'ébullition.
isoth. = isotherme ≡ courbe de la tv.
isoval. = isovalérate, isovalérique.
L. = Lecat.
m. = méta.
méth. = méthylène.
M = méthyle, méthylique.
M = poids moléculaire.
n. = normal.
o. = ortho.
ox. = oxyde.
p. = para.
P = propyle, propylique.
P̄ = isopropyle, isopropylique.
R. = cyclo [de *Ring*].
Ref. > = Refaire en plus grand.
s. = sulfure.
s. = symétrique.
T. C. D. = temp. critique de dissolution.
temp. = température.

tv. = tension de vapeur.
ut. = utilisé.
val. = valérate, valérique.
$\delta = \delta_4^0$ = densité à 0° par rapport à l'eau à 4°. 707 est mis pour 0,707.
Δ = différence entre les temp. d'ébullition des constituants.
∇ = valeur de Δ à partir de laquelle l'az. cesse.
ϵ = temp. azéotropique.
θ = T. C. V. = temp. critique.
λ_1, λ_2 = déviations az. pour la conc. en poids ou moléculaire. [Cf. n° 10.]
Λ = variation de temp. à la mixtion.
μ = concentration az.
π = pression critique.
φ = phényl(e).
1. = primaire.
2. = secondaire.
3. = tertiaire.
∽ = environ.
+ = positive.
— = négative.

Timof. signifie que, pour le système considéré, Timofeëv [625] a mesuré, en calories, la chaleur de mixtion.

TABLE I

AZÉOTROPISME DE PREMIÈRE ESPÈCE

Température d'ébullition minimée.

Tension de vapeur maximée.

1. Acides entre eux.

Acét. (118,5) et But. (163,5). — Tension de vapeur.	KAHLBAUM [*245; 249*, p. 53].	[1]
— Benzoique (249,5).	RAOULT [*466*, p. 346; *471*].	[2]
— [Salicylique].	RAOULT [*466*, p. 347; *471*].	[3]
Acryl. (140,5) et Prop. (140,7) ⟶ 140,3? Az. douteux. Ut. ac. acr. impur.	LECAT.	[4]

OPÉRER SUR : but. (163,5) et tri. M. acét. (163,5).

2. Acides et Acides halogénés.

Isoval. (*176,5*) et chloracét. (186,5). — Pas azéotropisme. Très net.	LECAT.	[5]
Val. (*187*) et chloracét. (186,5). — Az. (LECAT). Voir :	KAHLBAUM [*245*].	[6]
Caproïque (*204,5*) et trichloracét. (196). — Pas az. Assez net. Ut. 30 gr. trichl.	LECAT.	[7]

CONCLUSION. — Ces systèmes auraient des isobares beaucoup moins courbées que celles des systèmes (acides, dérivés halogénés) [liste 6], ce qui était à prévoir.

OPÉRER SUR : ***but.*** (*163,5*) et fluoracét. (165); ***isoval.*** (*176,5*) ou ***val.*** (*187,0*) et chlorprop. α (186ꝏ), dichloracét. (190ꝏ); ***caproïque*** (*204,5*) et bromprop. α (205,5).

Acides et Alcools (1).

3. Acides et Aldéhydes.

Acide formique (M 46; *E 100,7*).

Ald. croton (F—74)	**102,15**	**95ꝏ**	Difficultés : aldéhyde instable. Ut. 12 gr. acide. Non dosé. LECAT.	[8]

Acide propionique (M 74; θ 326,8; *E 140,7*).

Furfurol (M 96) . . .	161,5	Pas azéotropisme. Assez net.*	95 : 0,4ꝏ	*Ut. 2 gr. furfurol. LECAT.	[9]

Acide isobutyrique (M 88; *E 154,35*).

Furfurol	**161,5**	***152,7**	Non dosé.	**80 : 1°**	* Assez net. Ut. 4 g. f. L.	[10]
Ald. benz. (M 106) . .	**179,2**	Pas azéotropisme. Net.*		95 : 0,3	* Ut. 28 gr. ac. LECAT.	[11]

Acide butyrique n. (M 88; *E 163,5*).

Ald. benz. (F — 25) .	179,2	Azéotropisme douteux (limite!)*.	95 : 0,4	* Ut. 95 gr. ac. Ref. L.	[12]

Acide isoval. (M 102; δ 947ꝏ; *E 176,5*).

Ald. benz. (M 106) .	**179,2**	***173,3**	**65ꝏ**	**66ꝏ**	**1,000ꝏ**	**1,7****	* Net. ** 55 °/₀ : 2°, O. L.	[13]

CONCLUSIONS. — Des 3 cas d'az. constatés, il semble résulter que l'écart az. peut atteindre 6°ꝏ. La mixtion détermine une chute de temp. en rapport avec cet écart, c'est-à-dire moyenne. Les données expérimentales devraient être complétées.

OPÉRER SUR : *ac. form.* (*100,7*) et ald. A (103,5); ***acét.*** (*118,5*) et ald. croton. (102,5), tétraméth.-ald. (116), parald. (124); ***isobut.*** (*154,35*) et œnanthald. (154,5); ***but.*** (*163,5*) et furfurol (161,5); ***isoval.*** (*176,5*) ou ***val.*** (*187*) et M. furfurol (184); ***val.*** (*187*) et tétrahydrobenzald. (187); ***caproïque*** (*204,5*) et ald. succin. (202); ***hexahydrobenz.*** (*232,5*) et citral (226).

(1) Si l'on distille un mélange d'acide et d'alcool, il se produit un éther-sel et de l'eau. Presque toujours l'action est beaucoup trop rapide pour qu'il puisse être question d'az entre l'alcool et l'acide. Pour les systèmes (ac. form., alc. M) et (ac. isoval., alc. $\bar{A}$) ce dernier phénomène aurait lieu, mais cette constatation est forcément vague. L'éther et l'alcool, ainsi que l'éther et l'acide, peuvent, dans certains cas, former entre eux des mélanges az. et quelquefois aussi avec l'eau. On voit donc qu'une étude sérieuse, soit expérimentale, soit analytique, de la distillation de tels systèmes doit être d'une insurmontable difficulté.



4. Acides et Aldéhydes halogénées.

Acide isoval. (M102; *E176,5*).

Bromal (M281) . .	**174**	**170,3∽**	Non dosé. Ut. 12 gr. bromal. Refaire en >. Lecat.	[*14*]

Opérer sur : *ac. form.* (*100,7*) et chloracétald. (85,3), chloral (97,75); *acét.* (*118,5*) et chloral (97,75); *isobut.* (*154,35*) ou *but.* (*163,5*) et B. chloral (161).

Acides et Amines. — Voir *Table II* (liste 300).

Acides et Cétones. — Voir *Table II* (liste 301).

5. Acides et Cétones halogénées.

Acide formique (M46; *E100,7*).

Acétone chlorée . . .	119	Pas azéotropisme. Très net.	90 : — 0,3∽*	*10 %₀ : 0°∽. L.	[15]

Opérer sur : *ac. acét.* (*118,5*) et acétone chlorée (119); *isobut.* (*154,35*) ou *but.* (*163,5*) et trichlorac. (171), ac. dichlorée *s.* (172,5∽); *isoval.* (*176,5*) et tétrachlorac. (183); *isocaproïque* (*199,7*) ou *capr.* (*204,5*) et perchlorac. (203).

6. Acides et Dérivés halogénés.

En général, nous avons dosé en éliminant l'acide par l'eau alcaline et en pesant ensuite le dérivé halogéné. Dans quelques cas, on a dosé l'halogène. Presque toujours nous avons suivi la règle du point-milieu.

Acide formique (M46; F8,5; *E100,7*) (L.).

Br. É (F—119) . . .	38,4	Pas azéotropisme. Très net.				2 : 0,3∽	Lecat.	[16]
Chl. B. 3. (M92,5). .	51	Azéotropisme douteux.				3 : 0,5	Ut. 15 gr. chl. Ref. en >.	[17]
Chl. éthylidène . .	**57,3**	***56,0∽**	**3∽**	**6∽**	La densité n'a pas été prise pour cet acide.	**0,8**	*Ut. 15 gr. chl. Ref. en >.	[*18*]
Chlorof. (π53,8) . .	**61,2**	***57,0**	Non dosé.			**5 : 0,5**	*Net. Lecat.	[*19*]
Chl. B̄ (δ 8952) . . .	**68,85**	**62,95** Net:	**19**	**32**		***1,2**	*Hé *peu* plus bas que ε. L.	[*20*]
Br. P (δ 1,388) . . .	**71,0**	***64**	**20**	**40**		****1,2**	*Net. **Id. Lecat.	[*21*]
J. É (δ 1,9795) . . .	**72,3**	***65,0∽**	**20∽**	**51∽**		**1,1** Hé	*Ut. 18 g. J. Ref. en >.	[22]
Br. B. 3. (M137) . .	**73,3**	***65,5**	**19∽**	**41∽**		**1,0** Hé	*Assez net. L.	[23]
Tétrachl. C (F—23) .	76,75	*66,65 Hé	18,5	53		2,0 Hé	*Très net! L.	[24]
Chl. éth. (θ 289,3) .	83,7	*71,7 Hé	23	39∽		1,8 Hé	*Assez net. L.	[25]
Trichloréth. (M131,2)	86,95	*74,1 Hé	25	48,7		**1,6 He	*Très net. **A 15° le	
(F—86,4)		volume de la couche				inférieure = 74 %.	Lecat.	[26]
Dichlorbrommét.	**90,2**	***78,15**	****24∽**	**53∽**		**1,3** Hé	*Très net. Le point az. est	
		voisin du domaine de démixtion. Il y a homogénéité				au-dessus de 61°3.	**Conc. varie avec press.	[*27*]
Br. B̄ (M137)	91,6	*77,5 Hé	27	52,5∽		1,5 Hé	*Net. Lecat.	[28]
J. all. (M168)	102	*85 Hé	35∽	66∽		∽1,7 Hé	*Opération sommaire. L.	[29]
J. B̄. (M184)	120	*89,5 Hé	63	87∽		1,5 Hé	*Assez net. L.	[30]
Tétrachloréth. (M166)	120,8	*89,7 Hé	65	84		2,5 Hé	*Net. L.	[31]
Bibr. éth. (M188) .	**131,5**	***94**	Non dosé.			**80 : 1,3** Hé	*Assez net. L.	[*32*]
Tétrachloréthane *s.* .	146,25	146∽	Azéotropisme incertain. Ut. 20 gr. ac. Refaire en >. L.					[33]

N. B. — Dans le cas d'hétérogénéité il y aurait lieu de tracer les courbes de saturation.

Ac. acét. (M60; δ 1,0697; θ 321,6; π 57,7; *E118,5*) (L.).

Trichloréth. (F—86,4)	86,95	Pas azéotropisme. Très net.				3 : —0,5?	Lecat.	[34]
Dichlorbromméthan.	90,2	Pas azéotropisme. Très net.				5 : —1	Lecat.	[35]
Br. B (M137). . . .	91,6	Pas azéotropisme. Très net.				—	Lecat.	[36]
J. all. (δ 1,867) . . .	102	*100	6∽	15∽	1,80	0,3	*Net. Lecat.	[*37*]
Chlorobr. éth. *s.* . .	106,7	*102∽	13∽	26,5∽	1,646	∽0,7	*Ut. 7 gr. chl. Ref. en >. L.	[*38*]
Br. éthylidène. . .	109	*103	15	35,5∽	—	**0,9∽	*Net. **50 % : 1°8. L.	[*39*]
J. B (δ 1,6401) . . .	120	*107	34	61,0∽	1,375	1,3	*Net. Lecat.	[*40*]
Br. Ā (δ 1,236) . . .	120,2	*107,5	35	57,5∽	1,157	1,5	*Assez net. Lecat.	[*41*]
Tétrachloréth. . .	120,8	*107,35	**38,5	63,5	1,372	1,7	*Très net. **Dosé par arc	
(δ 1,6595)		de courbe de densité. Constaté que la conc. varie					avec la pression. Lecat.	[*42*]
Br. éth. (δ 2,2132) .	131,5	*114,35	55	79,3	⁂1,438	1,6	*Tr. n ⁂Dil. > 1 % : Baud.	[*43*]
Chlorob. (M112,5).	131,8	*114,65	58,5	72,5	1,087	0,9	*Très net. Lecat.	[*44*]
Tétrachloréthane *s.* .	146,25	Pas azéotropisme. Très net!				92 : —1,2*	*84 % : = 1,8. L.	[45]
Bromoforme (F7,6) .	148,3∽	Pas azéotropisme. Très net!				95 : 0,1∽	Lecat.	[46]
Bromob. (F—30,6) .	156,15	Pas azéotropisme. Très net!				95 : 0,0∽	Lecat.	[47]



Ac. prop. (M 74; δ 1,0168; F—19,3; *E 140*,7) (Lecat).

J. B̄ (δ 1,6401) . . .	120	Pas azéotropisme? Douteux.				3 : 0,2∽	Ut. 22 gr. J. Ref. en >.	[48]
Tétrachloréthyl. .	**120,8**	***118,95**	**8,5**	**19**	**1,567**	**0,6**	*Net! Influence 2 soud.!	[*49*]
Br. éth. (δ 2,2132) .	**131,5**	***127,75**	****17,5**	**35**	**1,8670**	**2,2**	*Très net. **Par δ (arc).	[*50*]
Chlorob. (M 112,5).	**131,8**	***128,75**	**18**	**25∽**	****1,102**	***— 0,2**	*Très net! **Faible dilat.	[*51*]
Tétrachlorétha. *s*.	**146,25**	*>140,2?	**65?**	**81?**	**1,17∽**	**— 3**	*Ut. 20 gr. t. Ref. en >.	[*52*]
J. Ā (δ 1,4676) . . .	**147,5**	***136,5**	**45**	**68,5**	**1,211**	**1,5**	*Assez net. L.	[*53*]
Bromoform. (M 253)	**148,3**	***136,8∽**	**42∽**	**71∽**	—	**0,6**	*Ut. br. 146°/9. Refaire.	[*54*]
Bromob. (M 157). .	**156,15**	***139,85**	**60**	**76,7∽**	**1,164**	**0,2**	*Très net. Lecat.	[*55*]
Trichlorhydrine .	**158**	***140,5∽**	**70?**	—	**1,095∽**	**80 : 0,3∽**	*Ut. 10 gr. tr. Ref. en >.	[*56*]
Chlorotoluène *p*. . .	161,3	Pas azéotropisme. Assez net.				90 · 0∽	Isobare ∽ rectiligne. L.	[57]
Pentachloréthane . .	161,95	Pas azéotropisme. Très net!				*90 : —0,7	*61 % : —1°,7. L.	[58]

Ac. isobut. (M 88; δ 9682; F—47; *E 154,35*) (L.).

Br. éth. (131,5), chlorobenzène (131,8). Pas azéotropisme. Très net! Lecat. [59/60]

Tétrachlorétha. *s*.	**146,25**	*144,8	**7**	**12,7∽**	**1,5414**	**— 1°1**	*Très net. Lecat.	[*61*]
Bromoform. (F 7,6)	**148,3∽**	*144∽	**21∽**	**52∽**	**2,26∽**	**0,4**	*Ut. 20 gr. br. Ref. en >.	[*62*]
Bromob. (M 157). .	**156,15**	***148,6**	**35**	**49**	**1,263**	**0,4**	*Net. Lecat.	[*63*]
Trichlorhydrine .	**158**	***150**	**38**	**42**	**1,189**	**0,5**	*Assez net. L.	[*64*]
Chlorotoluène *p*. .	**161,3**	***152,2**	**44**	**53**	—	**0,7**	*Assez net. Lecat.	[*65*]
Pentachloréthane	**161,95**	***152,9**	**43**	**63,5∽**	****1,2935**	**— 1,8**	*Très net. **Gr. dilat. L.	[*66*]
Chl. benzyle (F—39).	179,35	Pas az. Très net, bien que l'opération ait été faite en petit.						[67]

Ac. butyrique (M 88; δ 9886; *E 163*,5).

Br. É (δ 1,5013) . .	(38,4)	Étude des tensions de vapeur.					Konovalov [*277/8,281/2*].	[68]
Chlorob. (M 112,5) .	131,8	Pas azéotropisme. Très net.					Lecat.	[69]
Tétrachlorétha. *s*.	**146,25**	***145∽**	**∽3**	**5,5∽**	**1,583∽**	**5 : —0.7**	*Peu net. Ref. Lecat.	[*70*]
Bromoforme . . .	145,5	142,6	*12,5	(29,1)	*Net sur l'isobare.		Holley [*223*]. E_{∞} 158/9.	
(M 253; δ 2,84)	**148,3**	***146**	**7**	**18**	**2,618∽**	**0,1∽**	*Net. Lecat.	[*71*]
Bromob. (M 157) .	152-153	*147/8	19	(29,5)	*Sous 748 mm.		Ryland [*535/8*]. E_{∞} 159,5.	
(δ 1,51182)	**156,15**	***152,2**	**18**	**28∽**	**1,386**	**— 0,3**	*Très net. Lecat.	[*72*]
Chlorotoluène *o*. .	**157**	*153	**20**	**26,5**	—	**— 0,2**	*Assez net. Lecat.	[*73*]
Trichlorhydrine .	**158**	***153,5∽**	**24∽**	**51,5∽**	**1,26∽**	**0,3∽**	*Ut. 10 gr. tr. Ref. en >. L.	[*74*]
Chlorotoluène *p*. .	**161,3**	*156,3	**27**	**34,7∽**	—	**0∽**	*Net. Lecat.	[*75*]
Pentachloréthane	**161,95**	***156,75**	**26**	**44,6∽**	**1,446**	**— 0,9**	*Très net. Constaté que la	
(δ 1,709)	concentration varie avec la pression.						Lecat.	[*76*]
Chl. benzyle (F-39)	**179,35**	***161,5**	**93**	**95,7∽**	**995**	0,2	*Assez net. Lecat.	[*77*]
Bromotoluène *o*. . .	181,75	Azéotropisme douteux.					Ut. 8 gr. br. Ref. en > L.	[78]
Jodb. (F—31,35) . .	188,55	Pas azéotropisme. Très net.					Lecat.	[79]

Ac. isoval. (M 102; δ 947; F—38,0; *E 176*,5) (L.).

Bromob. (M 157) . .	156,15	Pas azéotropisme.					Assez net. Lecat.	[80]
Chlorotoluène *p*. .	**161,3**	***160,7∽**	Non dosé.			10 : 0,3	*Ut. 20 gr. chl. Ref. en >.	[*81*]
Pentachloréthane	**161,95**	***160.0**	10	18	1,590	— 0,7	*Assez net. Lecat.	[*82*]
Br. triméth. (M 202)	**167∽**	***165∽**	**17∽**	Dosage grossier.		**0,5∽**	*Ut. 15 g. b. Ref. >. L.	[*83*]
Chl. benzyle. . . .	**179,35**	*171,2	**36∽**	**41∽**	**1,036**	**1,0∽**	*Assez net. L.	[*84*]
Bromotoluène *o*. .	**181,75**	***172,1**	***39,5**	52,3	1,185	0,7	*Très net. Lecat.	[*85*]
Perchloréthane. .	**185**	***173,5**	**47**	**67,5∽**	**1,384**	—	*Assez net. Lecat.	[*86*]
Bromtoluène *p*. .	**185,2**	***173,6**	**46**	**58,8∽**	—	**0,8**	*Net. Lecat.	[*87*]
Jodb. (F—31,35). .	**188,55**	*175	**60∽**	**75∽**	**1,21**	**0,8**	*Assez net. Lecat.	[*88*]
Br. benzyle (δ 1,438)	198,5	Pas azéotropisme.					Opération sommaire. L.	[89]

Ac. caproïque (M 116; δ 9438; *E 204*,5) (L.).

Br. benzyle (M 171)	**198,5**	***196,5∽**	**77**	**83,3∽**	**1,018**	**1**	*Opér. sommaire. L.	[*90*]
Chl. benzylidène	**205,1**	***200,7**	**68**	**74,5∽**	**1,016**	**1**	*Assez net. Lecat.	[*91*]
Chl. born. (F 125).	**210**	***202,5**	**58**	**67,8∽**	—	—	*Assez net. Lecat.	[*92*]

Az. benzoïque (249,5) et br. É (38,4). Voir : Raoult [*466*, p. 343; *471*]. [92*a*]

Conclusions. — **Comme le plus souvent, il n'y a pas ici de relation simple entre l'écart az. et l'effet thermique de la mixtion. L'écart dépend de l'acide. Avec l'acide formique, il peut atteindre 15°; avec**

l'acétique, il ne peut guère dépasser 12°; avec les termes suivants, ce nombre tombe à 7° et 6°... De même, ∇ dépasse 50° pour l'acide formique et descend à 10°—25° pour les termes suivants. La concentration paraît donnée d'une manière satisfaisante par des fonctions linéaires. Quant à la dilatation par mixtion, elle est toujours assez considérable, tout en dépendant de l'acide et de la nature du dérivé halogéné.

Opérer sur : ***ac. form.*** (*100,7*) et dibromométhane (58), dichloréth. ***tr.*** (60,25), chloracétol (69,6), br. all. (70,5), br. B (100,5), i. P (102,4), trichloréthane *as.* (113,5), chlordibromméthane (124), chl. triméth. (125), i. A. 3. (127,5), tétrachloréthane ***as.*** (135∞), chlor.-i. éth. (140), chlor.R.hexane (141∞), br. propylène ord. (141,7), dichlordibromméthane (150,2∞); ***acét.*** (*118,5*) et br. B (100,5), i. P (102,4), brom.R.butane (104), trichloréthane ***as.*** (113,5), chlor.-i. éthylidène (118), chlordibrométhane (124), chl. triméth. (125), i. A. 3. (127,5), dichlordibromméthane (135∞), br. propylène (141,7); ***acryl.*** (*140,5*) ou ***prop.*** (*140,7*) et trichloréthane *as.* (113,5), chlor.-i. éthylidène (118,5), chlordibromméthane (124), chl. triméth. (125), i. A. 3. (127,5), chlor.-i. éth. (140), br. propylène ord. (141,7), brom.-i. éthylidène (142,5); ***isobut.*** (*154,35*) et chlor.-i. éth. (140), br. propylène ord. (141,7), chlorotoluène ***m.*** (162,3), dichlorob. ***p.*** (173,5); ***but.*** (*163,5*) et i. A (147,5), dichlordibrométhane (150,2∞), chlorotoluène ***m.*** (162,3), dichlorb. ***p*** (173,5), i. éthylidène (178), bromotoluènes ***m.***, ***p.*** (184,3∞; 185,2), perchloréthane (185); ***isoval.*** (*176,5*) et trichlorhydrine (158), chlorotoluène *m.* (162,3), dichlorb. ***p.*** (173,5), i. éthylidène (178), tétrabromméthane (189,5), diiodéth. (192), iod.R.hexane (192,5), chlorbromb. ***p.*** (196,5); ***val.*** (*187,0*) et dichlorob. ***p.*** (173,5), chl. benzyle (179,35), bromotoluènes ***o.***, ***m.***, ***p.*** (181,75; 184,3∞; 185,2), perchloréthane (185), iodb. (188,55), tétrabromméthane (189,5), chlorbromb. ***p.*** (196,5), br. tétraméth. (198), br. benzyle (198,5); ***isocaproïque*** (*199,7*∞) et iod.R.hexane (192,5), chlorbromb. ***p.*** (196,5), br. tétraméth. (198), br. benzyle (198,5), chl. benzylidène (205,1); ***caproïque*** (*204,5*) et chlorbromb. ***p.*** (196,5), br. tétraméth. (198), iodtoluène ***p.*** (213∞), dibromb. ***o.*** (220).

7. Acides et Dérivés halogénés acides.

Opérer sur : ***ac. form.*** (*100,7*) et br. acétyle (81), chl. isobutyryle (92), chl. butyryle ***n.*** (100,8∞), br. propionyle (103,8); ***acét.*** (*118,5*) et br. propionyle (103,8); ***valér.*** (*187*) ou ***isocaproïque*** (*199,7*) et chl. benzoyle (198,3); ***caproïque*** (*204,5*) et br. benzoyle (218,5).

8. Acides et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

Opérer sur : ***ac. form.*** (*100,7*) et chloropicrine (111,9); ***acét.*** (*118,5*) et chloropicrine (111,9), chlornitrométhane (122,5); ***acryl.*** (*140,5*) ou ***prop.*** (*140,7*) ou ***isobut.*** (*154,35*) et bromnitrométhane (144∞).

9. Acides et Dérivés halogénés-Éthers sels.

Opérer sur : ***ac. form.*** (*100,7*) et chlorform. É (93,1); ***acét.*** (*118,5*) et chlorform. **P** (115,2), chloracét. M (129,5); ***prop.*** (*140,7*) et chloracét. M (129,5), chloracét. E (143,5), α chlorprop. É (147); ***isobut.*** (*154,35*) et α chlorprop. É (147), trichloracét. M (152), dichloracét. É (157,3∞), bromacét. E (158,2); ***but.*** (*163,5*) et dichloracét. E (157,3∞), bromacét. É (158,2), trichloracét. É (167,5); ***isoval.*** (*176,5*) et chloracét. B (170), bromisobut. E (178); ***val.*** (*187,0*) et chloracét. A (190,5); ***caproïque*** (*204,5*) et bromacét. A (207∞).

10. Acides et Dérivés halogénés-Oxydes.

Dosage volumétrique par un alcali.

Ac. formique (M 46; F 8,5; *E* 100,7).

Ox. **M.** chloré	59,5	Pas azéotropisme. Très net.	5 : 0,2∞	Lecat.	[93]
Épichlorhydrine. . .	116,45	Pas azéotropisme. Net.	95 : 0,4	Lecat.	[94]

Ac. acét. (M 60; δ 1,0697; θ 321,6; π 57,7; ***E*** *118,5*) (Lecat.).

Épichlorhydrine .	**116,45**	***115,05**	**34,5**	**44∞**	****1,1555**	**2,3**	*Très net! **Gr. dilat!	[95]

Ac. isobutyrique (M 88; δ 9886; *E 154,35*) (Lecat).

Acétal chloré . . .	**156,8**	***153∞**	Non dosé.	**70 : 1,5∞**	*Ut. 6 gr. acétal. Ref. >.	[96]

Opérer sur : ***ac. form.*** (*100,7*) et chlorméthylal (95), ox. M. dichloré (105); ***acryl.*** (*140,5*) ou ***prop.*** (*140,7*) et épichlorhydrine β (133), épibromhydrine (139∞); ***isoval.*** (*176,5*) et acétal dichloré (183,5); ***isocaproïque*** (*199,7*∞) et acétal trichloré (197).

11. Acides et Dérivés halogénés-Phénols.

Acide butyrique (M 88; δ 9886; ***E*** *163,5*).

O. chlorphénol . . .	175,5	Pas azéotropisme. Net.	Lecat.	[97]

Acide isovalérianique (M 102; *E 176,5*).

O. chlorphénol . . .	175,5	*172	Non dosé.	*Assez net. Lecat.	[98]

Opérer sur : ***ac. caproïque*** (*204,5*) et ***m.*** chlorphénol (214); ***hexahydrobenz.*** (*232,5*) ou ***hexahydro-o.-toluylique*** (*242,5*) et ***m.*** bromphénol (236), ***p.***- (238).

12. Acides et Dérivés nitrés.

Ac. formique (M 46; *E 100,7*) (Lecat).

Nitrométhane. . .	**101,2**	**87∞**	L'ac. ut. ici n'était pas tout à fait anhydre. Action chim.? Ref.	[99]

Ac. acét. (*E 118,5*) et nitrobenzène (210,85). — Il y a dépolymérisation de l'acide et combinaison avec le nitrob.; d'où, à la mixtion, dilatation faible : BAUD [*Bull. Soc. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. Pas az.! LECAT. **[99a]**

Ac. caproïque n. (M 116; ꝺ 9438; *E 204,5*).

Nitrob. (M 123) . . | **210,85** | ***203,5∽** | Non dosé. | **80 : 0,3∽** | *Ut. 8 gr. ac. Ref. en >. **[100]**

CONCLUSION. — Ces deux systèmes az. donneraient à penser que les dérivés nitrés se comportent vis-à-vis des acides, du point de vue az., à peu peu près comme les dérivés halogénés [cf. liste 6].

OPÉRER SUR : *ac. form.* (*100,7*) et nitroéthane (114,5); *acét.* (*118,5*) et nitropropane β (118,5), nitropropane α (131); *acryl.* (*140,5*) ou *prop.* (*140,7*) et nitropropane α (131); *isocaproïque* (*199,7*) ou *capr.* (*204,5*) et nitro-R. hexane (205,5); *hexahydrobenz.* (*232,5*) et nitrotoluènes *m.* (231), *-p.* (238∽).

13. Acides et Dérivés nitrés-Phénols.

OPÉRER SUR : *ac. val.* (*187*) ou *isocaproïque* (*199,7∽*) ou *capr.* (*204,5*) et nitrophénol *m.* (194); *ac. capr.* (*204,5*) et nitrophénol *o.* (214).

14. Acides et Dérivés sulfurés.

Sulfure de carbone (M 76; θ 273,5; π 73,1; *E 46,25*).

Ac. form. (M 46). . .	100,7	Azéotropisme douteux. Refaire*.	95 : 0,2	*Ut. 5 gr. ac. non anh. L. **[101]**
Ac. acét. (θ 321,6) .	117-118	Pas azéotropisme.		RYLAND [*535/8*]. E_s 45,5—45,7.
(π 57,7)	118,5	Pas azéotropisme. Très net.		LECAT. **[102]**
Ac. isoval. (F—38) .	176,5	Tension de vapeur.		RAOULT [*466*, p. 343; *471*]. **[103]**

OPÉRER SUR : *ac. acét.* (*118,5*) et merc. A (120); *prop.* (*140,7*) et s. all. (138,7∽); *but.* (*163,5*) ou *isoval.* (*176,5*) et thiophénol (170); *isocaproïque* (*199,7*) et benzylmerc. (194,5); *hexahydrobenzoïque* (*232,5*) et thiophtène (225).

15. Acides et Eau.

Dosage volumétrique par un alcali.

Ac. formique	100,7	Voir *Table II* **[2040]**.
Acét. (M 60).	(118,5)	BERTHELOT [*27*, *30/2*; *31*, p. 390/2]. — ROSCOE [*525*, p. 323/7; *527*]. — DUCLAUX [*132*,
(ꝺ 1,0697)		p. 325] : pas az. — KONOVÁLOV [*271*, *273*] : l'isoth. de 100° est +. Voir aussi : WILSON [*690*],
(θ 321,6)		GERBER [*181*], KAHLBAUM [*245*, *249*], AIGNAN, *al.* [*1*], SOREL [*602*], RAYLEIGH [*474*, p. 534].
(π 57,7)		Densité maximée par 22 % d'eau. — CROSSLEY.
(F 16,68)		Mixtion, 50 % en poids, contraction : 1,2 %. — BUSSY, *al.* [*60*, p. 687; *61*; *62*, p. 10/6, 25]. **[104]**

Ac. prop. (M 74). .	Isotherme positive. Pas azéotropisme.						KONOVÁLOV [*271*, *273*].
(θ 326)	Azéotropisme :						SOREL [*602*], MARILLER [*384*].
(F—19,3)	**140,7**	**99,98**	**82,3** eau	**94,7**	***1,0198**	****—0,4**	*Contraction ! **Vérifié.
(ꝺ 1,0168)	Isobare à peu près horizontale dans un grand intervalle. LECAT.						
	Voir encore : KOHNSTAMM [*258*, p. 42]. CROSSLEY : ꝺ max. par 49,3 % eau.						**[105]**
Isobut. (T.C.D.: 23,7)	Azéotropisme à 80° :						KONOVÁLOV [*271*, *273*].
(M 88)	**154,35**	***99,3**	**79**	**94,5**	**1,007∽**	**90 : 0,4∽**	*Ut. 10 gr. ac. Ref. LECAT.
(F—80)	*N. B.* — Au-dessus de la T. C. D., les isoth. ont un point d'inflexion à tangente						
(ꝺ 9682)	∽ horizontale. Le domaine de démixtion rencontre la courbe de congélation.						**[106]**

But. (M 88).	—	—	**82** eau	(95)		DUCLAUX [*132*, p. 326].
(T. C. D. : —3,5)	—	99,5	à 80° : 75	(92)		KONOVÁLOV [*271*, *273*, *279*].
(ꝺ 9886)	159-160	*99-99,5	80	(93)		RYLAND [*535/8*]. *Sous 763.
(F—4∽)	**163,5**	**99,4**	**81,6**	**94∽**	Phénom. mixtion?	$\lambda_1 = 12,8$; $\lambda_2 = 4,6$. LECAT.

Voir aussi : SOREL [*602*]; DUHEM [*147*, p. 256] dit (lapsus?) : pas az. FAUCON [*162*] : diverses isoth.; CROSSLEY : densité az. maximée par 80,4 % d'eau.

N. B. — Le domaine de démixtion est sous la courbe de congélation. **[107]**

Isoval. (M 102) . . .		Azéotropisme :					KONOVÁLOV [*271*, *273*].
(T. C. D. : 95°)	176,5	99,5 Hé	81,6	96,2	—	0,9*	*70 % : 1° (Hé). L. **[108]**
Œnanthylique. . .		Hétérogénéité. Voir :					HECHT [*220*]. **[109]**

CONCLUSION. — Le premier terme donne l'az. de 2e espèce; l'ac. acét. ne forme pas de mélange az.; l'ac. prop. et les deux ac. but. en donnent de 1re espèce; enfin les solutions aqueuses des acides suivants donnent des mélanges pseudo-az.

REMARQUE. — Signalons ici, bien qu'il s'agisse de système quaternaire, que si l'on distille un mélange d'eau et des acides form., acét. et but., on peut séparer les 6 fractions suivantes :

} Ac. but., eau { (az. 1er genre) :	99,2	} Ac. form., eau { (az. 2e genre)	107,1
Eau	100	Ac. acétique	118,5
Ac. formique	100,7	Ac. butyrique.	163,5



Avec suffisamment d'eau, tout l'acide but., corps de loin le moins volatil des quatre, passera le premier, entrainé dans le mélange az. qu'il forme avec l'eau. Bien que l'ac. acét. n'en forme pas, il est malaisé de le séparer de la solution aqueuse et, s'il y a suffisamment peu de cet acide, il peut passer avec l'eau au-dessous de 107°. Dans ce cas, la dernière fraction serait le mélange } eau, ac. form. {. Les acides passeraient donc dans l'ordre de grandeur décroissante de leur température d'ébullition. HECHT [*220*] observe le même phénomène en remplaçant dans le système en question l'acide formique par l'ac. œnanthylique.

16. Acides et Éthers sels.

Ac. acét. (M 60; θ 321,6; π 57,7; *E 118,5*).

Form. B̄ (M 102) . .	98,3	Pas az. Très net. Déterminer l'effet thermique de la mixtion. LECAT. [110]

Ac. prop. (M 74; θ 326,8; *E 140,7*).

Form. Ā (θ 304,6) .	123,6	Pas az. Net. Déterminer l'effet thermique de la mixtion. LECAT. [111]	
Acét. Ā (δ 884) . .	138,8∽	138∽	Non dosé. Ut. 25 gr. 138,5—139,5. Ref. Effet therm. mixt.! LECAT. [*112*]

Ac. butyrique (M 88; *E 163,5*).

Form. M (M 60). . .	(31,9)	Isotherme rectiligne. KONOVÁLOV [*277/8, 281/2*]. [113]

Ac. isovalér. (M 102; *E 176,5*).

Acét. phényl. (M 136)	195,5	Pas az. Net. Pas d'action chimique. Déterminer les effets de la mixtion. LECAT. [114]

CONCLUSION. — L'az. entre acides et éthers sels est rare. (Si l'acide était trop fort par rapport à la nature de l'éther sel, il pourrait y avoir action chimique rapide.)

OPÉRER SUR : *ac. form.* (*100,7*) et form. B̄ (98,3∽); *acét.* (*118,5*) et acét. B̄ (118,0), acét. B (124,5); *prop.* (*140,7*) et prop. B̄ (136,9); *isobut.* (*154,35*) et isobut. B̄ (147,5), prop. Ā (160,3; *but.* (*163,5*) et but. B̄ (157), prop. A (160,3); *isoval.* (*176,5*) et isobut. Ā (168,8∽), but. A (178,6); *caproïque* (*204,5*) et acét. benzyle (206).

17. Acides et Hydrocarbures.

Dosage volumétrique par eau alcaline; ou pesée de l'hydrocarbure après élimination de l'acide par l'alcali. Utilisation de la règle du point-milieu.

Acide formique (M 46; F 8,5; *E 100,7*). (LECAT.)

Hexane *n.* (M 86) .	**68,95**	***67**	**92**	**95,6∽**	**1,20∽**	**0,9**	*Assez net. Hé temp. ord.	[*115*]
Benzène (M 78) . . .	80,2	*71,05 Hé	69	79∽	—	2,1	*Très net! La couche infé-	
(T. C. D. 82)	rieure occupe 21 % du volume total, à temp. ordinaire. LECAT.							[116]
R. hexane (F 6,5) . .	80,75	*70,7 Hé	70	81	—	1,8	*Net. Couche inf. = 1/4 vol.	[117]
R. hexadiène 1.3 . .	80,8	∽71 Hé	70?	80?	—	1,8∽	Ut. 7 gr. R. h. Ref. en >.	[118]
R. hexène (F —97) .	82,75	*71,5 Hé	69∽	80∽	—	1,7∽	*Assez net. LECAT.	[119]
Heptane *n.* (θ 266,9).	98,45	*79,5 Hé	67	81,5	—	1,6	*Net. LECAT.	[120]
Toluène (θ 320,6) . .	110,7	*85,8 Hé	50	66,7	—	1,55	*Très net! La couche infé-	
(T. C. D. > 86)	rieure occupe environ les 42 % du volume total, à temp. ordinaire. LECAT.							[121]
Octane *n.* (F —56) .	125,8	∽*93,5 Hé	20∽	38∽	—	1,3∽	*Peu net. Ut. 5 gr. octane.	
(π 24,64)	La couche inférieure occupe environ 10 % du volume total, à temp. ord. LECAT.							[122]
É. b. (δ 8913; π 38,1)	136,15	*99,5∽	3∽	6,5∽	—	0,1	*Ut. 1 g., 5. É. b. Ref. en >. L.	[*123*]
Xylène *p.* (F 14) . .	138,2	*100,5?	1?	—	—	0∽	Az. incertain. Ref. L.	[124]
Xylène *m.* (θ 344,4) .	139,0	Azéotropisme douteux. Opéré en petit. Refaire. LECAT.						[125]

CONCLUSIONS PARTIELLES. — L'examen de ces données amène à conclure que l'écart est approximativement $20 - 0{,}51\,\Delta$, l'az. n'existant que si $\Delta < 39°$. La concentration en hydrocarbure est sensiblement égale à $66{,}5 - 1{,}7\,\Delta$ ou $66{,}5 + 0{,}86\,\Delta$ suivant que l'hydroc. est le constituant le moins ou le plus volatil. — L'hétérogénéité qui se présente quand la conc. n'est pas trop faible, s'explique par le peu de carbone de l'acide formique.

Ac. acét. (M 60; δ 1,0697; θ 321,6; π 57,7; F 16,68; *E 118,5*).

Hexane *n.* (M 84) . .	68,9 | Pas azéotropisme. Très net. | 95 : 0,2 | LECAT. — A la mixtion, la
(θ 23,48)	dilatation peut dépasser 1 % : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. [126]
Benzène (M 78) . .	Voir déjà : | DUCLAUX.
(F 5,43)	80,2 | 80,05 | 98 | (97,5) | 904 (L.) | 0,2 (L.) | NERNST [*122*, pp. 129/32].
(δ 90006)	Isoth. de 20° et de 35° : LINEBARGER [*316* η; *318*, p, 711/5]; pas az. : RYLAND [*535/8*].
(θ 288,5)	L'isoth. de 49°99 (tracée par 18 points) n'a pas de maximé; de même jusqu'à 75°∽.
(π 47,89)	Dosage par courbe de l'indice de réfraction. Équ. Duhem-M. — ZAWIDZKI [*726, 730*].
(T. C. D. — 11)	Voir : GOLODETZ [*195, 198a*], ROSANOV, *al.* [*519*; *520*, pp. 682/3], HUBBARD (δ, tv. part. p. r. m.) [*230*, p. 757/60; *231*], MARILLER [*384*], TIMOFEÉV [*625*] (chaleur mixtion). — A la mixt., la dil. peut dépasser 1 % : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. [*127*]

R. hexane (M 84) .	80,75	79,7	98∽	97,2∽	795	0,3	LECAT (1909).— A la mixtion,	
(δ 79675)	la dilatation atteint 2 % : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. Il y aurait dépoly-							
(θ 280)	mérisation des deux constituants.							[*128*]
R. hexadiène 1. 3. .	80,8	Azéotropisme douteux. A refaire.					LECAT.	[129]
R. hexène (δ 809) .	82,75	82?	98?	Dosage grossier.		0,2	Ut. 15 g. R. h. Ref. LECAT.	[*130*]
Heptane *n*. (M 100)	98,45	*95,0∽	83∽	75∽	705	TIMOF.	*Ut. 15 gr. h. Ref. LECAT.	[*131*]
Toluène (M 92) . .	Isotherme à 35° :						LINEBARGER [*346* η; *348*, p. 712/5].	
(δ 88458)	108,8-109,3	103,5-104,5	70	(60,3)			RYLAND [*535/8*]. E_∞ : 117/8.	
(θ 320,6)	Sous 250 mm, μ = 20; à 70°, μ = 27. Isoth. de 69°94 par 16 points; de 80°,05 par 24.							
(π 41,6)	Dosage par courbe indice réfraction. Équ. Duhem-Margules.— ZAWIDZKI [*726*].							
(F — 94,5)	—	104	68,1	Séparation des constituants par distillation en présence de benzène ou d'eau :			GOLODETZ [*195, 198a*].	
	La conc. en toluène diminue en même temps que la pression : MERRIMAN [*403*]. — A la mixtion, la dilatation peut dépasser 1 % : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117].							
	110,7	*105,4	72	62,7	922	**1;8	*Net. L. **Cf. TIMOF.	[*132*]
Octane *n*. (M 114) .	125,8	*113∽	56∽	71∽	870	2∽	*Ut. 8 gr. octane. Ref. L.	[*133*]
Éb. (δ 8913)	136,15	*114,65	**34	47,6∽	9988?	0,9	*Très net! ** Vérifié L.	[*134*]
Xylène *p*. (F 14) . .	138,2	*115,1	33∽	46∽	—	1,6	*Assez net. LECAT.	[*135*]
Xylène *m*. (π 35) .	136/7	113,5-114,5	27	(40)			RYLAND [*535/8*]. *N. B.* : E_∞ 117/8	
(M 106; δ 878)	139,0	*115,38	*27,5	40	1,0063	*1,8	*Très net! LECAT.	[*136*]
Xylène *o*. (F — 28).	142,6	*115,7∽	23∽	34∽	1,028∽	1,4	*Ut. 10 gr. xyl. *o*. LECAT.	
(θ 358,3)	Sur [*135/7*] on voit nettement que *F* n'a pas d'influence (ce qu'on savait).							[*137*]
Pinène α (M 136). .	155,8	*118,2∽	1,5∽	3∽	1,067	0,1	*Ut. 100 gr. ac. Ref. >. L.	[*138*]
Camphène (F 58) . .	158∽	Pas azéotropisme? Douteux. Faire en grand.					LECAT.	[139]
Di Ā (M 142; θ 330,4)	160,25	Pas azéotropisme. Net.				1 : <0,1	LECAT.	[140]

CONCLUSIONS PARTIELLES. — L'écart az. est approximativement donné par l'expression 6,7 — 0,172 Δ. Quant à la concentration, on pourra adopter, en attendant des données plus précises, les formules indiquées pour le cas de l'acide formique.

Ac. prop. (M 74; δ 1,0168; θ 326,8; F — 19,3; *E 140,7*) (L.).

Toluène (F — 94,5). .	110,7	Pas azéotropisme. Pas très sûr*.				92 : 0,2∽	*Ref. en très grand. L.	[141]
É. b. (δ 8913). . . .	136,15	*131,1	72	78,7∽	9384(?)	—0,2	*Net. LECAT.	[*142*]
Xylène *p*. (M 106) .	138,2	*132,0	64	72	924	—0,2	*Net. LECAT.	[*143*]
Xylène *m*. (F — 53,6)	139,0	*132,65	**64,5	72,5∽	9235	—0,2	*Très net! **La conc. varie	
(θ 344,4)		avec la pression. Dosé par arc de courbe de densité. LECAT.						[*144*]
Xylène *o*. (F — 28).	142,6	*134,5	63	71	925∽	—0,2∽	*Assez net. Ut. 10 gr *x*. L.	[*145*]
Pinène α (δ 876) . .	155,8	*136,15	**41,5	56,5	9475	2,0	*Très net! **Vérifié. L.	[*146*]
Di Ā (F — 52,5) . . .	160,25	*138,3	30	45∽	—	1,3	*Assez net. Ut. 15 gr. D.	[*147*]
Pinène β (M 136) .	164	*139,0∽	24∽	37∽	—	1∽	*Ut. 10 gr. p. β impur. Ref.	[*148*]
Mésitylène (M 120)	164,0	*139,3	23	32,5	—	0,7	*Assez net. LECAT.	[*149*]
Pseudocumol . . .	169	*140,0∽	10∽	15,3∽	—	0,4∽	*Peu net : ut. ps. impur.	[*150*]
Cymène (M 134) . . .	175,5	Pas azéotropisme. Net. Ut. 2 gr cym.				95 : 0,2	LECAT.	[151]
Carvène (M 136). . .	177	Pas azéotropisme. Très net!				90 : 0,5	LECAT.	[152]

CONCLUSIONS PARTIELLES. — L'écart az. est approximativement donné par l'expression 6,7 — 0,22 Δ. Toutefois, cette formule est moins satisfaisante que pour l'acide acétique. Il faudrait faire de nouvelles expériences. Pour la concentration, on pourra prendre les formules 66,5 — 2,3 Δ ou 66,5 + 1,15 Δ, suivant que l'hydrocarbure bout plus haut ou plus bas que l'acide.

Ac. isobutyrique (M 88; δ 9682∽; F — 47∽; *E 154,35*) (L.).

Toluène (F — 94,5). .	110,7	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[153]
É. b. (δ 8913; M 106)	136,15	*131,9	**82	84,7	900	0,5	*Assez net. **Vérifié.	[*154*]
Xylène *p*. (F 14) . .	138,2	*133,5	80	83∽	—	0,5∽	*Ut. 15 gr. xyl. LECAT.	[*155*]
Xylène *m*. (δ 878) .	139,0	*134,0	79	82∽	890	0,6	*Assez net. LECAT.	[*156*]
Pinène α (δ 876). .	155,8	*146,7	65	74,2∽	**906	1,4	*Net. **2e déterm. : 910.	[*157*]
Di Ā (M 142)	160,25	*147,6	55	66,4	—	1∽	*Assez net. LECAT.	[*158*]
Mésitylène (M 120)	164,0	*148,5∽	48∽	56∽	—	0,3∽	*Ut. 15 gr. m. 163,5-164,5. Ref.	[*159*]
Pseudocumol . . .	169	*149,4	**42∽	50∽	936	0,5	*Assez net. **Approx. suc.	[*160*]
Carvène (M 136). .	177,9	*151,0	22	30,5	948	0,5	*Net. LECAT.	[*161*]

Conclusions partielles. — L'écart az. est donné *grosso modo* par l'expression 8 — 0,2 Δ. Pour la concentration, on suivra les formules données pour les acides formique et acétique, mais des expériences complémentaires seraient utiles, surtout pour les grandes valeurs de Δ (terpinène, terpinolène, Ā. b.).

Acide butyrique (M 88; ծ 9886; *E 163,5*).

Isopentane (F—158).	27,95	Isotherme. Pas azéotropisme.					Konov. [*277/8*; *281/2*].	[162]
Toluène (F—94,5). .	110,7	Pas azéotropisme. Très net.				97 : 0,1	Lecat.	[163]
É.b. (M 136; ծ 8913)	**136,15**	***135,9∽**	**>97**	**>97,5**	**881**	**0,1∽**	***Ut.25 g.É.b.Ref.en>.L.**	[*164*]
Xylène *p*. (F 14) . .	**138,2**	***137,5**	**95**	**95,5**	**—**	**0,1**	*Assez net. Lecat.	[*165*]
Xylène *m*. (ծ 878) .	**139,0**	***138,1**	**94**	**94,5**	**883**	**0,2**	*Assez net. Lecat.	[*166*]
Pinène α (ծ 876) . .	**155,8**	***152,0**	****75**	**82,2∽**	**895**	**0,4**	*Net. ** Vérifié. L.	[*167*]
Di Ā (F — 52,5) . .	**160,25**	***155,8**	**70∽**	**79∽**	**—**	**0,5**	*Assez net. Lecat.	[*168*]
Pinène β (M 136) .	**164**	***158∽**	**>62**	**>72**	Phénom. mixtion?		*Ut. 12 gr. p.β 163-163,8. L.	[*169*]
Mésitylène (M 120).	**164,0**	***158,5**	**67**	**73,5**	**—**	**0,6**	*Assez net. Lecat.	[*170*]
Pseudocumol . . .	**169**	***159,6∽**	**56∽**	**63,5∽**	**930∽**	**0,5∽**	*Ut.20 gr.ps. 168,5-169-5. L.	[*171*]
Cymène (ծ 8723). .	**175,3**	***160,5∽**	**>43**	**>52**	**—**	**0,5∽**	*Ut. 12 gr. cy. 175-175,8. L.	[*172*]
Carvène (M 136). .	**177,8**	***160,75**	****45**	**55,8∽**	**9273**	**0,5**	*Très net. **Dosé par arc	
(ծ 8585).	de courbe de densité. Vérifié. La concentration varie avec la pression. Lecat.							[*173*]
Naphtaline (M 128) .	218,1	Pas azéotropisme. Très net.					Lecat.	[174]

Conclusions partielles. — L'écart az. est donné *grosso modo* par la formule $5 - \frac{\Delta}{6}$, expression dont la validité est toutefois douteuse dans le voisinage de zéro. Pour la concentration, on suivra les formules données pour l'ac. propionique; mais, comme pour l'ac. isobut., des expériences complémentaires seraient utiles en ce qui concerne ∇ (opérer notamment sur l'undécane et le tétra **M**. b.).

Ac. isovalér. (M 102; ծ 947; F — 38,0; *E 176,5*).

« Amylène ». . . . . (Tri **M**. éth.)	36,5	Voir :					Raoult [*466*, p. 343; *471*, *473*].	[175]
É.b. (ծ 8913; F—93).	136,15	Pas azéotropisme. Très net.				98 : <0,1	Lecat.	[176]
Xylène *m* (M 136) . .	139,0	Pas azéotropisme. Très net.				98 : 0,1	Lecat.	[177]
Pinène α (ծ 8755) .	**155,8**	***154,2∽**	**89∽**	**91,5∽**	**855∽**	**1,0∽**	*Ut.ac. 175,5-177. Ref. L.	[*178*]
Camphène (M 136).	**158∽**	***156,7∽**	**89∽**	**91,5∽**	Opér. sommaire; camph. impur. Ref. Lecat.			[*179*]
Pseudocumol . . .	**169**	***163,8**	****77**	**80**	**890**	**0,5**	*Assez net. **Vérifié. L.	[*180*]
Cymène (ծ 8723). .	**175,3**	***168**	**67**	**72,7∽**	**896**	**0,5**	*Assez net. Lecat.	[*181*]
Carvène (ծ 8585) .	**177,8**	***168,9**	****59**	**66**	**894**	**0,2**	*Net.**Par approx. et par KOH;	
Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Très net.					vérifié. Lecat. [*182*]	[183]

Conclusions partielles. — L'écart az. est donné par la formule approximative 8 — 0,32 Δ, expression dont la validité est toutefois douteuse dans le voisinage de zéro. Pour la concentration, il faudrait faire des expériences complémentaires (par exemple, avec Ā. b., É. B. b., etc.).

Acide caproïque (M 116; *E 204,5*).

Carvène (M 136). . .	177,8	Pas azéotropisme. Très net*.	97 : <0,1	*Ut. 1 gr. 5 ac. Lecat. [184]

Acide benzoïque (*E 219∽*).

Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Très net.	Lecat. [185]

Conclusions générales. — On a constaté 43 cas d'az. entre acides et hydrocarbures. Il faut que Δ < 39°. L'écart est donné d'une manière satisfaisante par une même formule empirique linéaire pour chaque acide. Pour le premier terme (qui n'est pas miscible en toutes proportions avec les hydroc.) il y a le plus souvent pseudo-az.; l'abaissement est en tous cas beaucoup plus considérable que pour les autres acides. La concentration en hydroc. est donnée, pour chaque acide, par une formule empirique différente; toutefois les résultats sont moins exacts que pour les temp. d'ébullition. La mixtion des constituants, pris en proportions az., détermine une chute de temp. variant de — 0,2 à + 2,0, mais le plus souvent voisine de 1°.

Opérer sur : *ac. form.* (*100,7*) et **M. R. pentane** (72,5), **isoheptane** (90,3), **M. R. hexane** (101,8), **di B̄** (109,1), **R. heptane** (117,5), **di M. R. hexane l. l.** (120), φ **éth.** (145,7); *acét.* (*118,5*) et **M. R. heptane** (72,5), **isoheptane** (90,3), **M. R. hexane** (101,8), **di B̄** (109,1), **R. heptane** (117,5), **di M. R. hexane l. l.** (120), φ **acétylène** (142), φ **éth.** (145,7), **nonane *n*.** (149,5), camphane (160,5); *acryl.* (*140,5*) et **toluène** (110,7), **octane *n*.** (125,8), **É. b.** (136,15), **xylènes *p*., *m*., *o*.** (138,2; 139,0; 142,6), **pinène α** (155,8), **mésitylène** (164,0), pseudocumol (169); *acryl.* (*140,5*) ou *prop.* (*140,7*) et **di B̄** (109,1), **R. heptane, di M. R. hexane l. l.** (120), **octane *n*.** (125,8), φ **acétylène** (142), φ **éth.** (145,7), **nonane *n*.** (149,5), **P. b.** (156), camphane (160,5), menthène (170,5); *isobut.* (*154,35*) et **R. heptane** (117,5), **di. M. R. hexane l. l.** (120∽,



octane *n* (125,8), ♀ acétylène (142), ♀ éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), P̄. b. (153), P. b. (158), camphène (158∽), menthène (170,5), cymène (175,3), terpinène (181); *but.* (*163,5*) et octane *n.* (125,8), ♀ acétylène (142), ♀ éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), P. b. (158), camphane (160,5), menthène (170,5), terpinolène (184,3), Ā. b. (193); *isovalér.* (*176,5*), et xylènes *p.* (138,2), *o.* (142,6), nonane *n.* (149,5), P. b. (158), di. Ā (160,25), menthène (170,5), pinène *β* (164), terpinolène (184,3), Ā. b. (193); *valér.* (*187*) et di. Ā (160,25), mésitylène (164,0), menthène (170,5), cymène (175,3), carvène (177,8), terpinène (181), Ā. b. (193); *isocaproïque* (*199,7*) et carvène (177,8), terpinolène (184,3), Ā. b. (193), dihydronaphtaline (212), tri É. b. *s.* (216); *caproïque* (*204,5*) et terpinolène (184,3), Ā. b. (193), prehnitol (204), dihydronaphtaline (212), tri É. b. *s.* (216), naphtaline (218,1); *hexahydrobenzoïque* (*232,5*) et naphtaline (218,1), penta M. b. (230); *hexahydrotoluyliques o., m., p.* (*242,5*; *245*; *246,5∽*) et penta. M. b. (230).

18. Acides et Oxydes. (V. *Table II*, liste 303.)

Ac. formique (M 46; F 8,5; *E 100,7*) (Lecat).

Ox. É (M 74; π 35,6).	34,6	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,5∽	Lecat.	[186]
Méthylal (F — 104,8)	42,1	Pas azéotropisme. Très net.				—	Lecat.	[187]
Ox. É, P (δ 7545) . .	63,6	Azéotropisme douteux *.				8 : 0,5∽	*Ut. 2 gr. ac. Ref. en >.	[188]

Ac. acét. (M 60; θ 321,6; π 57,7; *E 118,5*) (Lecat).

Ox. É (δ 73625; *E* 34,6) (θ 193,8)	Mixtion : contraction entre 0,5 et 0,9 %. Il y a combinaison : Baud [*B. S. ch. Fr.* 7 (1910), p. 117]. — Pas azéotropisme. Lecat.							[188*a*]
Acétal (δ 843). . . .	104,5	Azéotropisme douteux *.				10 : 1∽	*Ut. 13 gr. acétal. Ref.	[189]
Anisol (M 108) . . .	153,85	Pas azéotropisme. Très net. Déterminer les effets de mixtion. Lecat.						[190]

Ac. isobut. (M 88; δ 9682; F — 47; *E 154,35*) (L.).

Ox. É (M 74; π 35,6).		Tension de vapeur.					Konovalov [*274*].	[191]
Anisol (π 41,25) . .	**153,85**	***148∽**	**43∽**	**48∽**	****1,000**	**43 : 1,7**	*Ut. 20 gr. ac. **Contract.	[*192*]
Phénétol (F — 33,5).	171,5	Pas azéotropisme. Net *.				90 : 0,7∽	*Ut. 3 gr. ph. Ref. en >.	[193]

Ac. butyrique (M 88; δ 9886; *E 163,5*).

Ox. É (M 74).	(34,6)	Isotherme presque rectiligne.					Kon. [*274, 277/8, 281/2*].	[194]
Anisol (π 41,25). .	**153,85**	**<152,5***	**<20**	**<24**	**—**	**20 : 1∽**	***Ut. 30 gr. an. Ref. en >. L.**	[*195*]

Ac. isovalér. (M 102; δ 947∽; *E 176,5*) (Lecat).

Phénétol (F — 33,5).	171,5	Azéotropisme douteux *.				10 : 0,4∽	*Ut. 35 gr. ph. 171/2. Ref.	[196]
Cinéol (M 154). . .	**176,3**	***174,6**	**43**	**53∽**	**962**	**—2,6****	*Net. **55 % : —2,8. L.	[*197*]

Ac. caproïque (M 116; δ 9438; *E 204,5*) (Lecat).

Ox. É, isobornyle*	**203,5**	**<201,5****	**>30**	**>40**	**—**	**30 : 0,5**	***V. *Append.* **Défaut ac.**	[*198*]

Ac. benz. (249,5) et ox. phényle (257). Pas azéotropisme. Assez net. Lecat. [199]

Conclusions. — On n'a constaté que 4 cas d'az. entre acides et oxydes. Les données relatives aux oxydes gras, substances peu courantes (sauf l'éther ordinaire), sont assez rares. L'abaissement az. n'est jamais considérable et la mixtion absorbe peu de chaleur. Il y aurait lieu de faire des recherches complémentaires.

Opérer sur : *ac. form.* (*100,7*) et ox. M, B (70,5), ox. tri. M. éth. (75,5), ox. pentaméth. (81,5), ox. P (90,7), acétal (104,5), ox. É, Ā (112), ox. B̄ (122,3); *acét.* (*118,5*) et ox. M, Ā (90,9), ox. É, Ā (112), ox. B̄ (122,3) *acryl.* (*140,5*) ou *prop.* (*140,7*) et ox. É, Ā (112), ox. B̄ (122,3); *isobut.* (*154,35*) et ox. Ā (172,7); *but.* (*163,5*) et ox. M. benzyle (170,5), phénétol (171,5); *isoval.* (*176,5*) et ox. M, benzyle (170,5), ox. Ā (172,7), éther M. crésol *p.* (175,3), pinol (183,8); *val.* (*187,0*) et ox. É, benzyle (185∽) éther É. crésol *p.* (189,2); *isocaproïque* (*199,7∽*) et ox. M, isobornyle (192,2), éther M. géraniol (200∽), ox. É, isobornyle (203,5); *caproïque* (*204,5*) et ox. É, isobornyle (203,5), vératrol (205,5); *hexahydrobenz.* (*232,5*) et safrol (232), anéthol (233,8), éther di. É. résorcine (235); *hexahydrotoluyliques o., m., p.*, (*242,5*; *245*; *246,5∽*) et isosafrol (247∽).

19. Acides et Oxydes-Phénols.

Opérer sur : *ac. isocaproïque* (*199,7*) ou *capr.* (*204,5*) et gayacol (205,1); *hexahydrobenz.* (*232,5*) ou *hexahydro-o.-toluylique* (*242,5*) et éther mono M. pyrocatéchine (241), éther mono M. résorcine (243,5).

20. Acides et Phénols. (Lecat).

Phénol (M 94; F 42,5; *E 181,5*).

Ac. but. (M 88) . . .	163,5	Pas azéotropisme. Très net!	5 : 3,5*	*Phénol solide.	[200]
Isoval. (M 102) . . .	176,5	Pas azéotropisme. Très net!	50 : 18*	*Id. Lecat.	[201]

Orthocrésol (M 108; F 31; π 45; *E 190,8*).

Ac. caproïque (M 116)	204,5	Pas azéotropisme. Très net.		Lecat.	[202]



Paracrésol (M 108 ; F 36 ; *E 201,8*).

Ac. caproïque	204,5	Pas azéotropisme? Douteux.* ** Crésol solide, lentement et partiellement soluble. L.	70 : 9∽**	*Ut. 10 gr. ac. Ref. en >. L. [203]

CONCLUSIONS. — On n'a constaté aucun cas d'az. entre acides et phénols. Pour le système [203], où $\Delta = 2,7$, il y a doute, quoique la négative soit la plus probable. L'hydroxyle de l'acide et l'hydroxyle du phénol sont favorables, l'un à l'az. de 1re espèce, l'autre à celui de seconde espèce ; les effets se neutralisent sans doute dans une certaine mesure. Le tracé des isoth. serait particulièrement intéressant pour ces systèmes.

OPÉRER SUR : *phénol* (*181,5*) et ac. valér. (187,0); *o. crésol* (*190,8*) et valér. (187,0); *p. crésol* (*201,8*) et caproïque (199,7∽); *pseudocuménol* (*233∽*) ou *thymol* (*233*) et hexahydrobenz. (232,5).

21. Acides et Autres Substances.

Voir *Table II*. — Les ac. donnent souvent l'az. de 2e espèce avec une substance basique.

OPÉRER SUR : *ac. form.* (*100,7*) et chl. cacodyle (100); *acét.* (*118,5*) et thiazol (116,8), pyrazine (117,5); *prop.* (*140,7*) et pyrazoline (144); *isobut.* (*154,35*) et sélénoxène (154), lutidine α (155,5); *but.* (*163,5*) et tropidine (162); *isoval.* (*176,5*) et collidine α (178,5); *val.* (*187,0*) et dithioacétone (184), pyrazol (187); *isocaproïque* (*199,7∽*) et ald. salicylique (196,7); *caproïque* (*204,5*) et É. acétamide (205), pyridazine (206,5); *hexahydrobenz.* (*232,5*) et di. M. sulfone (237); *benz.* (*249,5*) et indol (253,5).

22. Acides halogénés entre eux.

OPÉRER SUR : α chlorprop. (186∽) et chloracét. (186,5); α bromprop. (205,5) et bromacét. (208∽).

23. Acides halogénés et Aldéhydes.

Ac. chloracét. (*186,5*) et ald. benz. (179,2). Az. douteux. Effet thermique mixtion nul ∽. LECAT. [204]

OPÉRER SUR : *ac. fluoracét.* (*165*) et furfurol (161,5); α *chlorprop.* (*186∽*) ou *chloracét.* (*186,5*) et M. furfurol (184), tétrahydrobenzald. (187); α *bromprop.* (*205,5*) et ald. succin. (202), citronellal (206∽)

24. Acides halogénés et Aldéhydes halogénées.

OPÉRER SUR : *ac. fluoracét.* (*165*) et B. chloral (164), bromal (174).

25. Acides halogénés et Cétones.

OPÉRER SUR : *ac. fluoracét.* (*165*) et R. hexanone (156,7), M. hexylc. (173); α *chlorprop.* (*186∽*) ou *chloracét.* (*186,5*) et É acétylac. (178,5), fenchone (193); *dichloracét.* (*190∽*) et fenchone (193); *trichloracét.* (*196*) et fenchone (193), acétonylac. (194,3), phorone (198), acétophénone (202); α *bromprop.* (*205,5*) ou *bromacét.* (*208∽*) et phorone (198), acétophénone (202), menthone (207), camphre (208,9), É. φ. c. (215).

REMARQUE. — Il ne serait pas impossible que l'az. fût, dans certains cas de 1re espèce, dans d'autres de 2e espèce.

26. Acides halogénés et Cétones halogénées.

OPÉRER SUR : *ac. fluoracét.* (*165*) et trichlorac. (171); α *chlorprop.* (*186∽*) ou *chloracét.* (*186,5*) et tétrachlorac. (183); *trichloracét.* (*196*) et perchlorac. (203). — *Remarque :* L'az. du second genre est plus probable que celui du 1er genre.

27. Acides halogénés et Dérivés halogénés. (LECAT.)

Dosage volumétrique par l'alcalimétrie. — Utilisation de la règle du point-milieu.

Ac. chloracét. (M 94,5 ; $\delta_{73} = 1,395$; F 61,2 ; *E 186,5*).

Chl. benzyle (F–39)	179,35	*172	28	34	Phénom. mixtion!		*Net. LECAT.	[205]
Bromotoluène *o.* . .	181,75	*172,95	32	46	δ^{50}=1,397	**	*Très net.	[206]
Perchloréthane. .	185	<176*	<35	<58	—	35 : 4	*Défaut per.; ut. 25 g. Ref.	[207]
Bromotoluène *p.* . .	185,2	*174	47	62	δ^{50}=1,33∽	3,0 †	*Très net.***	[208]
Iodb. (F — 31, 35).	188,55	*175,3	35∽	53∽	δ^{50}=1,610	50 : 3,0 †	*Très net.***	[209]
Br. benzyle (M 170,9)	198,5	*183∽	82∽	90∽	Phénom. mixtion?		*Opération sommaire.	[210]
Chl. benzylidène . .	205,1	Pas az. Peu net. Ut. 120 gr. d'acide et 15 de chl. Visiblement on se trouve ici dans le voisinage de la limite de Δ, comme le montre l'isobare, qui est d'ailleurs convexe.						[211]

**A temp. ord., l'acide cristillise dans le mélange az. † Dissolution lente et incomplète à temp. ord.
***La mixtion, comme cela résulte de la densité, s'accompagne d'une grande dilatation.

Ac. dichloracétique (M 128,9 ; F — 4∽ ; *E 190*).

Bromotoluène *o.* .	181,75	*175,5	25	30	—	0,5	*Assez net. Ut. 6 gr. ac.	[212]

Ac. trichloracétique (M 163,4 ; F 57 ; *E 196*).

Chl. benzyle (F–39,0)	179,35	Az. douteux (voisinage limite)*.			5 : 1∽ †	*Ut. 5 gr. ac. 95 chl. Ref.	[213]
Perchloréthane. .	185	*181	15	20	—	*Assez net. LECAT.	[214]
Iodb. (M 203,9). . .	188,55	*181∽	25∽	30∽	25 : 2° †	*Ut. 15 gr. i. Ref. en >.	[215]

† Acide solide. Dissolution lente. Faire la mixtion au-dessus de 57°.



Ac. monobrompropionique α (M 153; *E* 205,5).

Br.benzyle(M170,9)	**198,5**	**195∽**	Opér. sommaire : action nocive du br. sur les yeux.	[216]

Conclusions. — 10 cas d'az. C'est avec l'acide monochloracétique que l'écart semble atteindre la plus grande valeur, soit une douzaine de degrés, mais l'az. disparaît dès que la différence Δ vaut 17 à 18°. La mixtion ne donne lieu qu'à une faible chute de temp. Si l'on compare ces données avec celles relatives aux systèmes formés par les acides non halogénés et les dérivés halogénés d'hydrocarbures [liste n° 6], on constate que l'introduction d'halogènes dans les acides ne modifie guère la manière de se comporter de ces substances vis-à-vis des dérivés halogénés, au point de vue azéotropique.

Opérer sur : *ac. fluoracét.* (*165*) et bromob. (156,15), chlorot. *p.* (161,3), pentachloréthane (161,95), chl. benzyle (179,35), bromotoluène *o.* (181,75); *chloracét.* (*186,5*) et dichlorob. *p.* (173,5), i. méth. (180); tétrabrommé-thane (189,5), br. tétraméth. (198); *dichloracét.* (*190∽*) et chl. benzyle (179,35), perchloréthane (185), iodb. (188,55), tétrabrommethane (189,5), diiod. éth. (192), iod. R. hexane (192,5), br. benzyle (198,5∽), chl. benzylidène (205,1); *trichloracét.* (*196*) et bromotoluènes *o.*, *m.*, *p.* (181,75; 184,3∽; 185,2), tétrabrommethane (189,5), br. tétraméth. (198), chl. benzylidène (205,1), trichlorb. 1.3.5. (208), chl. bornyle (210); *bromprop.* α (*205,5*) ou *bromacét.* (*208∽*) et iodb. (188,55), chl. benzylidène (205,1), trichlorob. 1.3.5. (208), chl. bornyle (210), bibromob. *o.* (220), tribromhydrine (220).

28. Acides halogénés et Dérivés halogénés acides.

Opérer sur : *ac. fluoracét.* (*165*) et chl. fumarique (160); *trichloracét.* (*196*) et chl. benzoyle (198,3).

29. Acides halogénés et Dérivés halogénés-Éthers sels.

Ac. chloracét. (*186,5*) et chloracét. Ā (190,5). Pas azéotropisme. Net. Lecat. [217]

Opérer sur : *ac. fluoracét.* (*165*) et chloracét. P (161,7∽), trichloracét. E (167,5); *dichloracét.* (*190∽*) et chloracét. Ā (190,5); α *bromprop.* (*205,5*) ou *bromacét.* (*208∽*) et bromacét. Ā (207∽). — *N. B.* Dans certains de ces cas, il pourra y avoir une action chimique de vitesse sensible.

30. Acides halogénés et Dérivés halogénés-Oxydes.

Opérer sur : *ac. fluoracét.* (*165*) et acétal chloré (156,8); α *chlorprop.* (*186∽*) ou *chloracét.* (*186,5*) et acétal dichloré (183,5); *trichloracét.* (*196*) et acétal trichloré (197).

31. Acides halogénés et Dérivés halogénés-Phénols.

Opérer sur : *ac. fluoracét.* (*165*) et *o.* chlorphénol (175,5); *dichloracét.* (*190∽*) ou *trichloracét.* (*196*) et *o.* bromphénol (194,5); *bromacét.* (*208∽*) et chlorphénol *m.* (214), *-p.* (217).

32. Acides halogénés et Dérivés nitrés.

Opérer sur : *ac.* α *bromprop.* (*205,5*) et nitro. R. hexane (205,5); *bromacét.* (*208∽*) et nitrob. (210,85).

33. Acides halogénés et Dérivés nitrés-Phénols.

Op. sur : *ac. dichloracét.* (*190∽*) ou *trichl.* (*196*) et nitrophénol *m.* (194); *bromacét.* (*208∽*) et nitrophénol *o.* (214).

34. Acides halogénés et Hydrocarbures.

Dosage par volumétrie, à l'aide de solution alcaline, ou par pesée de l'hydr. après élimination de l'acide.

Ac. chloracét. (M 94,5; F 61,2; $\delta_{73} = 1,395$; *E 186,5*).

Cymène (δ 8723). .	**175,3**	***166**	**35∽**	**43∽**	δ_{50}=**914∽**	**35 : 0.7**†	*Assez net. Ut. 9 g. cy. L.	[218]
Carvène (δ 8585) .	**177,8**	*167,8	**34**	**43**	δ_{50}=**952****	**0,6∽**†	*Net. Ut. 10 gr. carv.***	[219]
Naphtaline (F 80).	**218,1**	**184**	**15∽**	Essai sommaire.			Lecat.	[220]

† La mixtion étant faite à la température ordinaire (ac. solide). ** Grande dilatation! *** Ce mélange az. est hétérogène à temp. ord. Il y a action chimique sensible à l'ébullition. Lecat.

Ac. trichloracétique (M 163,4; F 57; *E 196*).

Carvène (M 136). .	**177,8**	***171**	Non dosé.	**30 : 0,5**†	*Assez net. † Ac. solide.	[221]
Naphtaline (M 128)	**218,1**	**190∽**	Non dosé. Ut. 15 gr. ac. trichloracét. Ref. en >. Lecat.			[222]

Conclusions. — Dans ces 5 systèmes az., le plus grand écart est 10°. Ce nombre peut probablement atteindre 12° et l'az. ne disparaîtra que quand Δ dépassera 40°∽. L'introduction d'halogènes qui, au point de vue chimique, se traduit par une accentuation du caractère acide, aurait donc pour effet de rendre l'acide plus az. avec les hydrocarbures. Chose curieuse, même avec l'acide solide, la mixtion ne produit qu'une très faible chute de température.

Opérer sur : *ac. fluoracét.* (*165*) et É. b. (136,15), xylenes *p. m. o.* (138,2; 139,0; 142,6), φ éth. (145,7), pinènes α, β (155,8; 164), di. Ā (160,25), mésitylène (164,0), pseudocumol (169), cymène (175,3), carvène (177,8); α *chlorprop.* (*186∽*) ou *chloracét.* (*186,5*) et camphène (158∽), di. Ā (160,25), pseudocumol (169), menthène (170,8), terpinolène (184,3), Ā. b. (193), tri. É. b. *s.* (216); *dichloracét.* (*190∽*) ou *trichloracét.* (*196*) et mésitylène (164,0), pseudocumol (169), décane *n.* (173), cymène (175,3), terpinène (181), Ā. b. (193), tri. É. b. *s.* (216); *bromprop.* α (*205,5*) ou *bromacét.* (*208∽*) et cymène (175,3), carvène (177,8), terpinolène (184,3), Ā. b. (193), naphtaline (218,1).



35. Acides halogénés et Oxydes.

Ac. chloracét. (M 94,5; F 61,2; *E 186,5*).

Ox. É (éther)	(34,6)	Tension de vapeur. — Voir la *Table II* [2055]. KONOVÁLOV [*274*].	[223]
Phénétol (M 122) . .	171,5	Pas azéotropisme. Très net. Mesurer l'effet de mixtion! LECAT.	[224]
Cinéol (F — 1∽) . .	176,3	Action chimique sensible à l'ébullition. | LECAT.	[225]
Ox. M, isobornyle *. * V. l'*Append.*	192,2	Action chim. rapide à l'ébullition. Il se formerait du chloracét. M? Le distillat se compose de deux couches. Opérer sous pression réduite. LECAT.	[226]

Ac. di – (*190∽*) ou *trichloracét.* (*196*) et ox. É (34,6). Tv. Voir *Table II* [2056/7]. KONOVÁLOV [*274*]. [227/8]

Ac. bromacét. (*208∽*) et éther M. terpinéol (216). Action chim. à l'ébull. Voir *Appendice*. LECAT. [229]

OPÉRER SUR : *ac. fluoracét.* (*165*) et anisol (153,85), phénétol (171,5), ox. Ā (172,7); *chloracét.* (*186,5*) et ox. Ā (172,7), ox. É, benzyle (185∽), éther É *p.* crésol (189,2); *α bromprop.* (*205,5*) et ox. É, isobornyle (203,5) [action chim.?], vératrol (205,5), méthylal Ā (207,5).

36. Acides halogénés et Oxydes-Phénols.

Ac. bromacét. (*208∽*) et Gayacol (205,1). Pas azéotropisme. Net. LECAT. [230]

OPÉRER SUR : *ac. α bromprop.* (*205,5*) et gayacol (205,1); *bromacét.* (*208∽*) et guéthol (216).

37. Acides halogénés et Phénols. (LECAT.)

Ac. chloracét. (M 94,5; F 61,2; $\delta_{73} = 1,395$; *E 186,5*).

Phénol (F 42,5) . . .	181,5	Pas azéotropisme. Très net, malgré l'action chim., sensible à l'ébullition.	[231]
O. crésol (F 31) . . .	190,8	Pas azéotropisme. Très net! L.	[232]

Ac. dichlorac. (M 128,9; F — 4∽; *E 190,5*).

Phénol (δ 1,0906) . .	181,5	Pas azéotropisme. Très net. LECAT.	[233]
***O.* crésol (F 31)** . .	**190,8**	***189∽** | Non dosé. Ut. 26 gr. de chaque substance. Ref. en >. L.	[234]

Ac. trichloracét. (M 163,4; F 57; *E 196*).

O. crésol (190,8), *m.* crésol (202,8) ; pas azéotropisme. Net. LECAT. [235/6]

Ac. bromacét. (M 139; F 50; *E 208∽*).

Crésol *p.* (F 36). . .	201,8	Pas azéotropisme. Très net. LECAT.	[237]

CONCLUSIONS. — Il n'y a az. que quand les constituants ont à peu près le même point d'ébullition (Δ = 0∽). On voit ailleurs [liste 198] que les systèmes (dérivés halogénés, phénols) sont souvent az., contrairement [liste 20] aux systèmes (acides-phénols). Vis-à-vis des phénols, la fonction acide aurait donc le pas sur la fonction dérivé halogéné, en ce qui concerne l'azéotropisme.

OPÉRER SUR : *ac. α chlorprop.* (*186∽*) et phénol (181,5), *o.* crésol (190,8); *trichloracét.* (*196*) et *p.* crésol (201,8); *α bromprop.* (*205,5*) et *p.* crésol (201,8), *m.* crésol (202,8), *o.* E. phénol (207∽).

38. Acides halogénés et Autres Substances.

OPÉRER SUR : *ac.* : *chloracét.* (*186,5*) et iode (185,3); *di* – (*190∽*) ou *trichloracét.* (*196*) et acétylphénol (193), ald. salicylique (196,7).

39. Alcools entre eux.

M (π 78,63) | É (π 62,97). | (64,7) | (78,3) | Isobare ∽ rect. : HAYWOOD [*217*; *219*, p. 996], YOUNG [*703*; *704*, p. 71]. Mixtion, de molécules à molée., dilat. : 0,004 %; chute de temp. : 0°1. | YOUNG [*712*]. [238]

É (π 62,97)	P̄ (π 53,1) .	(78,3)	(82,45)	Pas azéotropisme. RYLAND [*535/8*]	90 : 0*	* LECAT.	[239]
—	B. 3	—	(82,55)	Pas azéotropisme. Très net.	*90 : 0,15∽	*A 27°. L.	[240]
—	Ā (F — 134)	—	(131,8)	Fractionnem. Conc. déterm. par méth. optique		WULF [*699*].	[241]
P̄ (F — 86)	B. 3. (F 25,5)	**82,45**	**82,55**	**82,3** | **∽48 P̄** | **53∽** | **8035**	***50 : 0,2**	*A 27°. LECAT.	[242]
Allyl. . . .	P (π 53) . .	97,0	97,2	Az. dout.*. $\delta_4^{\cdot}$ (42,5 %) = 8473.	80 : 0,2∽	*Ut. 30 g. all. Ref. L.	[243]
P (π 53) . .	B. 2	97,2	99,6	Pas azéotropisme. Assez net*.	95 : 0∽	*Ut. 3 gr. B. 2. L.	[244]
— . .	B̄ (π 48,27).	—	(108,0)	Pas azéotropisme. RYLAND [*535/8*].	50 : 0,1*	* LECAT.	[245]
Glycol . .	**Linalool** .	**197,4**	**199**	***197∽** | Non dosé.	**60 : 1∽**	*Ut. 12 g. gl. Ref. L.	[246]
Bornéol. .	Menthol . .	211,8	211/2∽	Pas azéotropisme? Ut. 14 gr. de chaq. substance. Ref. en >. L.			[247]

CONCLUSIONS. — Malgré la proximité entre les points d'ébullition des constituants choisis, on n'a constaté l'az. que pour deux systèmes d'alcools; dans deux autres cas il y a doute. La **mixtion** détermine toujours une chute de temp., mais très faible.

OPÉRER SUR : di. É. carbinol (115,35) et propargylique (114,5), B (116,9); B (116,9) et crotonique (117,5); R. pentanol (140,5) et M. É. P. carbinol (142∽); furfurolique (169,8) et 1. M. R. hexanol (168,8), pinacone (171,5); octyl. *n.* (195) et glycol (197,4); linalool (199) et fenchylique (201,2); carvomenthol (218,5) et terpinéol (219,5).



40. Alcools et Alcools-Cétones.

Opérer sur : *R. pentanol* (*140,5*) ou *isohexyl. 1.* (*152*) et acétol (147).

41. Alcools et Alcools halogénés. (Lecat.)

Pinacone (M 118; F 43∽; *E 171,5*).

Dichlorhydrine α.	**174,5**	**<166***	**>40**	**>42**	*Défaut de pinac., dont ut. 8 gr. Ref. en >.	**[248]**

Alcool octylique 2. (M 130; *E 178,7*).

Dichlorhydrine β.	**183**	***175∽**	Non dosé.	**80 : 1∽**	*Ut. 16 gr. alc. oct. Ref.	**[249]**

Alcool benzylique (M 108; δ 1,0628; *E 205,5*).

Monochlorhydr. α	**213**	***204,5**	Non dosé.	**90 : 0,7∽**	*As.net.Ut.18g.alc.b.L.	**[250]**

Conclusions. — Malgré le peu de précision de ces quelques données, on est porté à croire que les alcools halogénés se comporteraient, au point de vue de la distillation, avec les alcools proprement dits, à peu près comme les dérivés halogénés d'hydrocarbures [cf. liste **47**].

Opérer sur : *alc. Ā* (*131,8*) et É. chloré (130∽); *M.É.P. carbinol* (*142∽*) et É. dichloré (146); *R. hexanol* (*160,7*) et P. chloré (161∽); *1.M.R.hexanol* (*168,5*) ou *furfurolique* (*169,8*) et dichlorhydrine α (174,5); *R. heptanol* (*185*) ou *propylène-glycol ord.* (*188,5*) et dichlorhydrine β (183): *toluylique o.* (*210*) ou *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*) et monochlorhydrine α (213).

42. Alcools et Aldéhydes.

Alc. É (M 46; θ 243,1; π 62,97; *E 78,3*).

Ald. É (20,2). Pas az., sous div. pression. Smits, *al.* [*595*]. Div. isobares. de Leeuw [*331*; *332*, pp. **291**/6]. **[251]**

Alc. P (M 60; θ 263,7; π 53; *E 97,2*) (Lecat).

Ald. croton. α. . .	**102,15**	<97?	Douteux : gr. oxydabilité de l'aldéhyde, dont ut. 25 gr. Ref. L.	**[252]**

Alc. Ā (M 88; θ 306,6; *E 131,8*) (Lecat).

Parald. (M 132; θ 286)	124	Pas azéotropisme. *	10 : 0,2∽	*Assez net.	**[253]**

Cyclohexanol (M 100; F 22,5; *E 160,7*) (L.).

Furfurol (M 96) . .	**161,5**	**157,5∽**	Opération sommaire. Ut. 5 gr. de chaque subst. Ref. en >.	**[254]**

Alc. octyl. 2. (M 130; *E 178,7*).

Ald. **benz.** (M 106).	**179,2**	***174**	**75∽**	**70∽**	—	**1,4**	*Assez net. Lecat.	**[255]**

Géraniol (M 154; δ 8965; *E 229*).

Citral (M 152). . . .	226	Pas azéotropisme. Assez net.	20 : 0,3∽	Lecat.	**[256]**

Conclusions. — Ces données portent à croire que l'az. ne serait possible entre alcools et aldéhydes que quand Δ < 5°∽. L'écart ne dépasserait jamais 4°. La mixtion ne s'accompagne du reste que d'une assez faible chute de temp.

Opérer sur : *alc. M* (*64,7*) et ald. B̄ (63,5), B (74): *É* (*78,3*) ou *P̄* (*82,45*) ou *B.3.* (*82,55*) et ald. B (74); *all.* (*96,9*) et ald. Ā (92,7); *B.2.* (*99,6*) ou *di.M.É.carbinol* (*102,0*) et ald. croton. (102,15); *pinacone* (*171,5*) et ald. benz. (179,2); *R. heptanol* (*185*) ou *propylène-glycol ord.* (*188,5*) et M. furfurol (184), tétrahydrobenzald. (187); *glycol* (*197,4*) ou *fenchylique* (*201,2*) et ald. succin. (202); *benzyl.* (*205,5*) et citronellal (206∽).

Alcools et Aldéhydes halogénées. — Voir *Table II* (liste **307**).

43. Alcools et Amines.

Triéthylam. (M 101; θ 267; π 30; *E 89,4*).

Alc. É (θ 243,1) . .	**78,3**	**75∽**	Non dosé. Ut. 3 gr. triéthylamine. Refaire en >. Lecat.	**[257]**

Aniline (M 93; δ 1,0388; Θ 425,65; π 52,35; *E 184,35*).

Alc. É (θ 243,1) . .	(78,3)	Isoth. type 6, texte n° **40**. Guthrie [*205*, p. 211]. Ch. mixt. : Timof. [*625*].					**[258]**
R. hexanol (M 100) .	160,65	Pas azéotropisme *.			5 : 0,4∽	*Très net. Ut. 2 g., 5 an. L.	**[259]**
Alc. octyl. 2. (M 130)	**178,7**	***177,8**	**35∽**	**40∽** | **910**	****4,2**	*Net. **50 % : 5,1. L.	**[260]**
Glycol (M 62) . . .	**197,4**	***179∽**	Non dosé.		**95 : 1,3∽**	*Ut. 47 g., 5 an. Ref. en >. L.	**[261]**

Méthylaniline (M 107; δ 1,001∽; *E 196,1*).

Alc. benzyl. (M 108).	205,5	Pas azéotropisme. Très net!	90 : 1,3	Lecat.	**[262]**



Toluidine p. (M 107; δ 1,046; *E 200,3*).

Alc. benzyl. (M 108).	205,5	Pas azéotropisme. Très net!					LECAT.	[263]

Toluidine o. (M 107; F — 24,4; *E 200,7*) (L.).

Glycol (M 62; F-14,5)	197,4	*≤188	53∽	40∽	—	50 : 11∽	*Ut. 12 gr. glyc. Ref. en>.	[264]
Alc. benzyl. (M 108).	205,5	Pas azéotropisme. Net.					LECAT.	[265]

Éthylaniline (M 121; δ 975; F — 63,5; *E 206,05*) (L.).

Benzyl. (M 108) . .	205,5	*204	Non dosé.			50 : 6∽	*Assez net. Ut. 20 gr. alc.	[266]
Bornéol (M 154). . .	211,8	Pas azéotropisme.					Très net. Ut. 10 gr. b. L.	[267]

Diéthylaniline (M 149; *E 216,05*).

Bornéol (F 198) . . .	211,8	Pas azéotropisme. Net. Ut. 25 gr. bornéol.					LECAT.	[268]

CONCLUSIONS. — 5 systèmes az. Le plus grand écart (10°∽) a lieu avec le glycol, alcool double. La mixtion produit alors une grande chute de temp. Il faudrait des recherches complémentaires, surtout avec les termes très volatils.

OPÉRER SUR : *P. am.* (*49,7*) et alc. M (64,7); *di. É. am.* (56) et alc. M (64,7); *di. M. hydrazine* (*63,5*) ou *B. am.* (*68*) et alc. M (64,7), E (78,3); *tri. É. am.* (*89,4*) et alc. $\bar{P}$ (82,45), B.3. (82,55), all. (96,9), P (97,2), B.2. (99,6); *di P. am.* (*110*) et di. M. É. carbinol (102,0), alc. $\bar{B}$ (108,0), B (116,9), croton. (117,5); *pipérazine* (*145,5*) et alc. $\bar{A}$ (131,8), R. pentanol (140,5), M. É. P. carbinol (142∽), isohexyl. l. (152), R. hexanol (160,7); *putrescine* (*159*) et alc. isohexyl. l. (152), R. hexanol (160,7), isoheptyl. l. (167), furfurolique (169,8); *di. $\bar{A}$. am.* (*178*) ou *cadavérine* (*178,5*) et pinacone (171,5), alc. octyl 2. (178,7), R. heptanol (185); *benzylam.* (*184*) et alc. octyl 2. (178,7), propylène-glycol ord. (188,5), octyl. (195), glycol (197,4); *aniline* (*184,35*) et pinacone (171,5), R. heptanol (185), propylène-glycol ord. (188,4); *di. M. an.* (*194,05*) et propylène-glycol (188,5), glycol (197,4), linalool (199); *M. an.* (*196,1*) et glycol (197,4), linalool (199), alc. fenchyl. (201,2), φ. É. 2. (204), *toluidines p., o., m.*, (*200,3*; *200,7*; *203∽*) et linalool (199), alc. fenchyl. (201,2), φ. É. 2. (204); *É. aniline* (*206,05*) et φ. É. 2. (204), menthol (212); *di. É. an.* (*216,05*) et menthol (212); toluyliques *m.*, *p.* (216; 217), terpinéol (219,5), citronellol (221); *P. an.* (*222*) et citronellol (221), tolylcarbinol *o.* (223,5); *mésidine* (*229,5*) et géraniol (229).

44. Alcools et Cétones.

Le plus souvent dosage par la règle du point-milieu et par approximations successives.

Acétone (M 58; δ 81248; θ 232,6; π 52,2; F — 94,3; *E 56,4*).

Alcool M.		55,9	Sous 765 mm. HAYWOOD [*217*].					
(M 32)	65,5	55,95	86,5	78	Table et courbe.		PETTIT [*438*]. $E_{ac.}$: 56,6.	
(δ 81015)	64,5-65	Pas azéotropisme.					RYLAND [*535/8*]. $E_{ac.}$: 56,7.	
(θ 240)		55	GOLODETZ, *al.* [*199*]. — Isob. Conc. des deux ph. : BERGSTRÖM [*26a*].					
(π 78,63)	64,7	*55,7	88	80	812	2,8	*Assez net. LECAT.	
(F — 97,1)	*N. B.* — Les isothermes partielles ont une inflexion [cf. nº **39**, texte, p. 44].							[269]
É (M 46; F — 114,15)	(78,3)	Isobare. Pas az. THAYER [*621*]. — Isotherme +.					HAYWOOD [*217*], ZAW. [*726, 730*]	
(θ 243,1; π 62,97)	78,3	Pas azéotropisme. Très net.				*95 : 1,5	LECAT. *Cf. TIMOFÉEV.	[270]
P (M 60; δ 80120). .	82,45	Pas azéotropisme. Très net. Id. avec l'*alc. B. 3.*					LECAT.	[271/2]

M. É. c. (M 72; δ 8230; F — 86,35; *E 79,6*).

Alc. M (F — 97,1) . .	64,7	Pas azéotropisme. Très net!					LECAT.	[273]
É (M 46; F — 114,15)	78,3	75 s. 763	Isotherme du type 8 (texte, nº **40**).				MARSHALL [*387*, p. 1370].	
(δ 80625)	78,3	*74,8	**60	55	8175	5	*Très net **Appr. succ. L.	[274]
P (M 60; F — 85,8) .	82,45	77,5	70∽	66∽	—	4	Ut. 10 g. $\bar{P}$. Ref. en>. L.	[275]
B 3. (θ 235; F 25,5).	82,55	77,5	<73	<73	Phénom. de mixt.?		Ut. 12 g. B. 3. Ref. en>. L.	[276]
Allyl. (96,9), P (97,2).	Pas azéotropisme. Très net!						LECAT.	[277/8]

M. $\bar{P}$. c. (M 86; δ 822; *E 95*) (LECAT).

Alc. É (M 46; π 63).	78,3	Pas azéotropisme. Très net!				5 : 1,3	LECAT.	[279]
All. (δ 8692; θ 272).	96,9	93∽	70∽	61∽	833∽	4	Ut. 7 gr. M. Ref. en>. L.	[280]

Di. É. c. (M 86; δ 8335; *E 102,2*) (LECAT).

Alc. all. (θ 272) . .	96,9	*94,5	Non dosé.			45 : 5	*Assez net.	[281]
P (δ 81925)	97,2	*94,9	43∽	34,5∽	828	5,2	*Net. LECAT.	[282]
Di. M. É. carbinol.	102,0	*98,5	50	50,5	828	5,4	*Assez net.	[283]
B (δ 81698)	108,0	*101,95	**78∽	76∽	8302	†4,1	*Très net. **Par approx. success. 2º en combinant la c. à la phénylhydrazine au bain-marie à reflux; CO^3K^2, etc. †50 % : 5,7.	[284]
B (θ 287; F — 79,7).	116,9	Pas azéotropisme. Très net!				90 : 2∽	LECAT.	[285]

M.P.c. (M 86; ƌ 826; F — 83,5; *E 102,25*) (L.).

Alc. P (ƌ 81925) . .	97,2	*95,1	Non dosé.	824	40 : 5	*Ut. 8 gr. M. Ref. en >.	[286]
B̄ (θ 265; π 48,27) .	108,0	*102∽	Non dosé.	829	80 : 4	*Ut. 8 gr. M. Ref. en >.	[287]

Oxyde mésityle (M 98; *E 130,5*) (Lecat).

Alc. Ā (ƌ826; M 88)	131,8	128,5∽	50∽	48∽	—	∽3	Ut. ox. mésityle impur. [288]

Cyclohexanone (M 98; F — 28; *E 156,7*).

R. hexanol (F 22,5) .	160,65	Pas azéotropisme. Assez net.	90 : 1	Lecat.	[289]

Méthylhexylc. (M 128; *E 173*) (Lecat).

Pinacone (M 118) .	171,5	167∽	38∽	36∽	—	∽3	Ut. 8 g. 5 M. Ref. en >. L. [290]

Acétophénone (M 120; $ƌ_{10}$ 1,0358; F 20,5; *E 202*) (L.).

Glycol (F — 14) . .	197,4	196,5∽	Non dosé.	Phén. de mixtion?	Ut. 7 gr. Ref. en >. L.	[291]
Benzyl. (M 108) . .	205,5	*201∽	Non dosé.	1,042∽ | 80 : 1	*Peu net. Opérer en gr.	[292]

Menthone (M 154; ƌ 9126; *E 207*) (L.).

Benzyl. (M 108) . .	205,5	204,8∽	Non dosé.	Ut. 10 gr. M. Ref. en >.	[293]
Bornéol (M 154). . .	211,8	Pas azéotropisme. Assez net.		Lecat.	[294]

Camphre (M 152; F 176,4; *E 208,9*) (Lecat).

Alc. benzyl. (M 108).	205,5	? 205,45	Az. peu probable. Diffic. : peu de netteté des *E* des constituants.	[295]
Bornéol (211,8), Menthol (212∽). Pas azéotropisme. Assez net.			Lecat.	[296/7]

Conclusions. — Entre alcools et cétones, l'az. (dont 16 cas sont constatés expérimentalement) n'a lieu que si Δ n'atteint pas une dizaine de degrés. Pour les termes supérieurs, peu associés, cette limite doit être réduite. Lorsque Δ = 0∽, l'écart peut atteindre 3 à 4°. Si les constituants sont mêlés en proportions égales, la chute de temp. par mixtion est de 5°; pour les termes supérieurs, elle ne dépasse guère 3°.

Opérer sur : *biacétyle* (87,5) et alc. É (78,3), P (82,45), B. 3. (82,55), all. (96,95), P (97,2); *M.P.c.* (95) et B. 2. (99,6), di. M. É. carb. (102,0); *M.P.c.* (102,25) et alc. all. (96,95), B. 2. (99,6), di. M. É. carb. (102,0); *pinacoline* (106∽) et di. M. É. carb. (102,0), alc. B̄ (108); *M.B̄.c.* (116,85) et M. P̄. carb. (112,5), alc. B (116,9), croton. (117,5); *É.P.c.* (123) et alc. B (116,9), Ā (131,8); *R. pentanone* (130,3) et alc. Ā (131,8); *ox. mésityle* (130,5) et alc. hexyl. 2. (136); *acétylac.* (138) et alc. Ā (131,8), hexyl. 2. (136), R. pentanol (140,5); *M.Ā.c.* (144) ou *di.P.c.* (144∽) et R. pentanol (140,5), M. É. P. carb. (142∽); *R. hexanone* (156,7) et alc. isohexyl. 1. (152); *di.B̄.c.* (166) et R. hexanol (160,65), alc. isoheptyl. 1. (167), M. R. hexanol 1. (168,5); *M. hexylc.* (173) et alc. furfurolique (169,8), M. R. hexanol 4 (173), heptyl. *n.* (175,7); *É. acétylac.* (178,5) ou *R. heptanone* (179,5) et alc. octyl. 2. (178,5), R. heptanol (185); *fenchone* (193) ou *acétonylac.* (194,3) et propylène-glycol ord. (188,5), octyl. *n.* (195), glycol (197,4); *phorone* (198) et octyl. *n.* (195), glycol (197,4), linalool (199), fenchylique (201,2); *acétophénone* (202) et alc. fenchyl. (201,2), φ. É. 2. (204); *menthone* (207) et alc. φ. É. 2. (204), toluyl. *o.* (210); *É.φ.c.* (215,5) et bornéol (211,8), menthol (212), toluyl. *m.* (216); *P.φ.c.* (217) et toluyl. *m.* (216), *p.* (217∽), carvomenthol (218,5); *pulégone* (221,5) et terpinéol (219,5), citronellol (223), tolylcarbinol *o.* (223,5); *M. nonylc.* (232) et géraniol (229,5); *benzylac.* (235,5) ou *carvénone* (236) et alc. φ. P (235).

45. Alcools et Cétones-Éthers sels (Lecat).

Cyclohexanol (M 100; F 22,5; *E 160,65*).

Acétylacét. M (ƌ 1,046)	169,5∽	Az. douteux. Visiblement, voisin. de la limite. Ut. 5 gr. acét. Ref. en >.	[298]

Alcool octyl. 2. (M 130; *E 178,7*).

Acétylacét. É . . .	180,7	*177,5	Non dosé.	75 : 2°	*Assez net. Lecat.	[299]

Opérer sur : *alc. isoheptyl.* 1. (167) ou *1. M. R. hexanol* (168,5) ou *furfurolique* (169,8) ou *pinacone* (171,5) et acétylacét. M (169,5∽); *pinacone* (171,5) ou *propylène-glycol ord.* (188,5) et acétylacét. É (180,7); *propylène-glycol ord.* (188,5) ou *glycol* (197,4) et M. acétylacét. É (186,8).

46. Alcools et Cétones halogénées (Lecat).

Acétone chlorée (M 92,5; ƌ 1,178; *E 119*).

Alc. B̄ (ƌ 81698) . .	108,0	*104∽	Non dosé.	85 : 2∽	*Opér. sommaires à cause	[300]
Ā (ƌ 826; θ 306,6). .	131,8	* <117,5	Non dosé.	20 : 1,7∽	de l'effet nocif acét. chl.	[301]

Opérer sur : *ac. chlorée* (119) et alc. all. (97,0), P (97,2), M. P. carb. (112,5), B (116,9), croton. (117,5); *trichlorac.* (171) et alc. isohexyl. 1. (152), R. hexanol (160,7), isoheptyl. 1. (167), furfurolique (169,8), pinacone (171,5), octyl. 2. (178,7), R. heptanol (185); *tétrachlorac.* (183) et pinacone (171,5), alc. octyl. 2. (178,7), propylène-glycol ord. (188,5), glycol (197,4); *perchlorac.* (203) et propylène-glycol (188,5), glycol (197,4), linalool (199), alc. fenchyl. (201,2), φ. É. 2. (204), benzyl. (205,5), toluyliques *o.*, *m.*, *p.* (210; 215; 216), bornéol (211,8).



47. Alcools et Dérivés halogénés.

Nos dosages ont été faits par approximations successives, ou en dosant l'halogène, quelquefois par démixtion à l'aide d'eau ou par densité (arc de courbe); la règle du point-milieu s'est vérifiée.

Alc. M (M 32; δ 81015; θ 240; π 78,63; F—97,1; *E* 64,7).

Chl. É (π 54,0) . . .	13,5	Pas azéotropisme. Peu net.				2 : 2	LECAT. [302]
Br. É (M 119) . . .	37,5—38,5	35—36*	5	(15,2)	[*Sous 765 mm.]		RYLAND [*535/8*]. $E_{alc.}$: 64,5—65.
(δ 1,5013)	**38,4**	***34,95**	†4,5	**14**	**1,4564**	**5,2	*Très net! **80 % : 6°2. L.
(θ 236; F—119)		35	[† Dosé pr arc de courbe de densité. L.]				GOLODETZ [*195, 198a*]. [*303*]
Dichlorméthane .	**41,8**	⩽38*	**6∽**	**16∽**	—	**6 : 3**	*Ut. 30 gr. d. Ref. en >. L. [*304*]
J. M (142; F—66,1)	44,5	39,6	*8	(28)	[*Net sur l'isobare.]		HOLLEY, *al.* [*223*]. Cf. WANKLYN.
(δ 2,305∽)	**42,6**	***39**	**7,2**	**25,6**	**2,161**	**5**	*Net. λ_1=5,5∽; λ_2=9. L. [*305*]
Chl. P (M 78,5) . .	**46,6**	***41**	**⩾10**	**⩾20**	—	**4∽**	*Assez net. LECAT. [*306*]
Br. propène β . . .	**48,35**	Azéotropisme. [Probablem. ε 42,7; 11 % ∽. L]					CHAVANNE [*93*]. [*307*]
Chl. B. 3. (M 92,5) .	**51**	***44∽**	**10**	**25**	—	**2,5∽**	*Ut. 17 gr. chl. Ref. >. L. [*308*]
Chl. éthylidène . .	**57,3**	***49,05**	****11,5**	**28,5**	—	**2,2**	*Très net! **Par δ (arc). L. [*309*]
Br. propène *cis* α.	**57,8**	[Azéotropisme. Probablem. ε 48 ; 12 % ∽. L.]					CHAVANNE [*93*]. [*310*]
Bichl. acétyl. *cis* .	**60,25**	**51,5**	**13∽**	**30∽**	Phénom. de mixt.?		LECAT. [*311*]
Chloroforme . . .	62	55 s. 770	12,5	35	Isobare		HAYWOOD [*217*]. $E_{alc.}$: 65,3.
(M 119,4)	*60—61	†53,5/4,5	12	(33,7)	RYLAND [*535/8*]. *Le chloroforme contenait pro-		
(δ 1,52635)	bablement de l'alcool. En l'absence de ce corps, le chloroforme est très instable et donne						
(θ 262,9)	bientôt $COCl^2$ et HCl, etc. † Sous 765 mm. — *N. B.* : *E* (alc.) : 64,5—65.						
(π 53,8)	61,45	53,5 s. 746	10	(29,5)	Tableaux. Courbes.		PETTIT [*438*]. *E* (alc.) : 64,8.
(F—63,3)	Voir aussi :						SKIRROW [*594*, p. 156].
	—	53,43	12,6	(35,3)	Chaleur vapor. Form. de « solvate ». TYRER [*635*].		
	61,2	***53,5**	**12,5**	**35**	**1,4045**	TIMOFEËV	*Très net. λ_1 = 8,3; λ_2 = 9. L.

N. B. — Les isobares ont une inflexion si l'on prend comme abscisses les conc. simples en poids, mais non si l'on prend les conc. moléculaires. Le *E* du chloroforme descend vite par l'addition d'un peu d'alcool. Les courbes (*p, t*) des constituants se rencontrent [cf. n° **20**, texte]. [*312*]

***Br. propène *tr.* α.**	**63,25**	Azéotropisme. [Probabl. ε=50,8; % 15∽. L.]					CHAVANNE [*93*]. *F-76,5. [*313*]
Chl. B̄ (M 92,5) . . .	**68,9**	***53,05**	**23**	**46,4**	****868**	**2,2**	*Très net! ⁑Autre déterm. : 894.
(δ 8953)	Constaté nettement que la conc. varie avec la pression. LECAT. [*314*]						
Chloracétol	**69,6**	**53,5**	**19∽**	**45∽**	Phénom. mixtion?		Ut. 10 gr. chl. Ref. >. L. [*315*]
Br. P (M 123). . . .	71,5	54,8	20,6	(50)	Isob. Az. tr. net! HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1050]. *E* (alc.) : 64.		
(δ 1,388)	**71,0**	***54,1**	**20,2**	**49**	**1,2713**	**2,5**	*T. net. λ_1=15; λ_2=13,5. L. [*316*]
J. É (M 155,9). . . .	72	—	50	Tête + conc. en *i.* que queue.			*E* (alc.) : 66°. WANKLYN [*681/2*].
(δ 1,9795)	Cf. [*220*]. Isoth. — (?!). Voir : BROWN [*50*], GOLDSCHMIDT, *al.* [*194*], TSAKALOTOS [*631*].						
(F—110,9)	71,5—72,5	*54,5-55,5	17	(50)	*Sous 770 mm.		RYLAND [*535/8*].
	72,3	***54,7**	**18,5**	**52,5**	**1,7636**	****2,4**	*T. net. **50 % vol : 5∽. L. [*317*]
Br. B. 3. (M 137). .	**73,3**	***55,6**	**24∽**	**57∽**	—	**25 : 2,3**	*Net. LECAT. [*318*]
Tétrachl. C	—	55,6--55,9	26	[*N. B.* : 22=50 % en vol.]			THORPE [*622*].
(M 154)	77,2	*55,95	18,4	(55,3)	*Sous 765 mm.		H. [*219*, p. 996]. *E* (alc.) : 65,2.
(δ 1,63255)	**76,75**	**55,70**	***20,56**	**55,5**	⁑**1,3528**	**0,95**	YOUNG [*703/4*; *705*, pp. 77/81].
(π 44,97)	*Moyenne de ce que donnent 3 dosages soignés [*705*]. Y. compare à } alc. P, eau {.						
(θ 283,2)	**Contraction az. 0,18 % : YOUNG. — Déviation de l'isobare : YOUNG [*704*, p. 74].						
(F—22,95)	Chaleur de mixtion : TIMOFEËV [*625*]. — Courbe de viscosité : FINDLAY [*164*].						
	N. B. Les courbes (*p, t*) des constituants se rencontrent. — λ_1 = 19; λ_2 = 14,5. L. [*319*]						
Chl. éth. (M 99; π 53)	**83,7**	*59,5	33	62	1,0699	2,6	*Assez net. LECAT. [*320*]
Trichlorét. (M 131)	**86,95**	***60,2**	**36	70	**1,1643**	**— 1,2**	*Très net! **Dosé par δ (arc).
(F—86,4)	Constaté nettement que la conc. varie avec la pression. LECAT. [*321*]						
Dichlorbrommét.	**90,2**	***63,8**	****40**	**77,3∽**	**1,220**	**— 3,7**	*Net. **Dosé Cl. L. [*322*]
Br. B̄ (M 137). . . .	89,2	60∽	41 à 56	Isobare, minimé peu net. HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1052]. *E* (alc.) : 64°.			
(δ 1,287∽)	91,6	*61,4	42∽	74∽	1,02	2,8	*Très net. LECAT. [*323*]
J. all. (δ 1,867)	102,0	*63,5	62∽	90∽	1,064	2,7∽	*Assez net. LECAT. [*324*]
J. P (δ 1,784)	102,4	*63,5	61	88	1,024	3∽	*Net. LECAT. [*325*]
Br. acétylène *tr.	108	****64,1∽**	**72∽**	**94∽**	*F—6,5. **Opération sommaire. L.		[*326*]

Br. éthylidène . .	**110∽**	***64,2**	**82∽**	**94∽**	—	**2∽**	*Assez net. LECAT.	[327]
*Br. acétylène *cis*. .	112,5	† Pas azéotropisme.					*F—53. † LECAT.	[328]
Trichloréthan. *as*.	**114∽**	***64,5∽**	**97**	**99**	—	**0,5**	*Peu net. LECAT.	[329]
J. B̄ (M 184; F—90,7)	118/9	63,5–64,5	30∽	(Il se forme un produit goudronneux.) RYLAND [*535/8*].				
(δ 1,6401)	120	Pas az. Visiblement, voisinage de la limite.					LECAT.	[330]
Br. Ā (M 151). . . .	118,2	Pas az. Peu net. Un peu de l'alcool abaisse *E*. Isobare. HOLLEY, *al*. [*223*, p. 1054].						
Tétrachloréthylène .	120,2	Pas azéotropisme. Assez net.				2 : 0,3∽	LECAT.	[331]
(δ 1,6595)	120,8	Pas azéotropisme. Assez net.				2 : 0,4∽	LECAT.	[332]
Br. éth. (M 188; F9,6)	131,5	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 0,8	LECAT.	[333]
Chlorob. (M 112,5) .	131,8	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 1	LECAT.	[334]

Alc. É (M 46; δ 80625; θ 243,1; π 62,97; F — 114,15; *E 78,3*).

Chl. P̄ (F — 117,0).	**36,25**	***36,0**	**2,5∽**	**4∽**	—	**1∽**	*Assez net. LECAT.	[*335*]
Br. É (M 109; θ 236)	37,5–38,5	36,5–37,5	(Sous 762 mm.).				RYLAND [*535/8*]. *E* (alc.): 77,5-78.	
(δ 1,5013)	**38,4**	***37,6**	**3**	**7**	**1,466**	**1,0**	*Très net. LECAT.	[*336*]
J. M (M 142; F — 66)	**42,5**	***41,5**	**4**	**11**	**2,202**	**1,2**	*Assez net. LECAT.	[*337*]
Chl. P (M 78,5). . .	**46,6**	***44,9**	**5,5**	**10,5**	—	**1,3**	*Net. LECAT.	[*338*]
Chl. acétylène *tr*..	**48,35**	**46,5**	**6**	**(11,8)**			CHAVANNE [*92*].	[*339*]
***Bromopropène β.**	**48,35±0,1**	**46,2**	[Probablement 6 %. LECAT.]				*F-126±1. CHAVANNE [*93*]	[*340*]
Chl. B. 3. (M 92,5) .	**51**	***49∽**	**6,5∽**	**12∽**	Phénom. de mixt. ?		*Opér. sommaire. L.	[*341*]
Chl. éthylidène. .	**57,3**	***54,5**	**8**	**16**	—	**1,5**	*Assez net. LECAT.	[*342*]
***Br. propène α *cis*.**	**57,8**	**56,4**	**9**	**(20,7)**	*δ_4^{16} 1,4333; F—113		CHAVANNE [*93*].	[*343*]
Dibromométhane	**58**	**54,5∽**	**9∽**	Dosage grossier		**1,3∽**	Ut. 20 g. d. Ref. en >. L.	[*344*]
Chl. acétylène *cis*.	**60,25**	**57,7**	**9,8**	**(18,6)**			CHAVANNE [*92*].	[*345*]
Chloroforme . . .		Mixtion :	8,8	dilatat.: 0,04 %		2,4	BUSSY, *al*. [*60/1*; *62*, p. 10/6].	
(M 119,4)			39,3	dilatat.: 0,33 %		—2,4	BUSSY, *al*. [*60/1*; *62*, p. 10/6].	
(δ 1,52635)	Mixtion en vol. égaux. Contraction : 0,25 %					Négat.	GUTHRIE [*205*, p. 505/6].	
(θ 262,9)	Voir LEHFELDT [*334*]. — Isobare :						HAYWOOD [*217*].	
(π 53,8)	60,5*	58,5*	7	16,3	*s. 732. — Isobare.		THAYER [*621*]. *E* (alc.): 77,85, s. 744	
(F — 63,3)	60–61	58,5—59,5	6	(14,2)			RYLAND [*535/8*]. *E* (alc.): 77,5-78	
	61,16	59,37	7,03	(16,3)	δ_{15}^{15} = 1,4116		WADE, *al*. [*676*, p. 940] *E* (alc.) 78,17	
	61,2	***59,3**	**6,8**	**16**	**1,470 ?**	**2,3**	*Très net. LECAT.	

REMARQUES. — Les mêmes que pour le cas de l'alc. M. — Chal. de mixtion : TIMOFEËV [*625*]. — La courbe de viscosité à l'ébullition a un maximé. FINDLAY [*164*, p. 209]. [*346*]

Br. propène α *tr*. .	**63,25**	***58,7**	[11/2, probabl. L.]				*CHAVANNE [*93*].	[*347*]
Chl. B̄ (M 92,5). . .	**68,9**	***61,45**	****16,3**	**28**	**874**	**2,4**	*Très net ! **Dosé Cl.; par densité. Constaté nettement que la conc. varie avec la pression. LECAT.	[*348*]
(δ 8953; F—131,2)								
Chloracétol	**69,6**	**62∽**	**14**	**29**	Phénom. de mixt. ?		Ut. 20 g. chl. Ref. en >. L.	[*349*]
Br. P (δ 1,388) . . .	71,5	63,6	16,24	(34)	Isobare. Az. très net !		HOLLEY, *al*. [*223*, p. 1050] *E* (alc) 78,4.	
(M 123; F-109,85)	**71,0**	***63**	**17**	**35**	**1,237**	**2,7**	*Net. LECAT.	[*350*]
J. É (δ 1,9795) . . .	71,5–72,5	62,5—63,5	14	(35,7)			RYLAND [*535/8*]. *E* (alc.) 77,5-78.	
(M 156; F-110,9).	—	61,2	13	Isobare de 760 (13 points).			JANA, GUPTA [*238*].	
	72,3	***63**	**13**	**33,7**	**1,745**	**2,5**	*Net. LECAT.	[*351*]
Br. B. 3. (M 137) . .	**73,3**	***63,8**	**15**	**34**	—	**2**	*Net. LECAT.	[*352*]
Tétrachl. C (M 154)	Isobare : LINEBARGER [*347/8*]. — Déviation :						YOUNG [*703/4*, p. 74].	
(δ 1,63255)	77,2	65,6 s. 768	17,5	41,5			HAYWOOD [*219*]. *E* (alc.): 78,9.	
(θ 283,2)	—	64,9	16	Pr toute temp., tv. maximée.			SCHREIN. [*574/5*; *588*, p. 281/5].	
(π 44,97)	—	63,86	15,8	(38,6)	Chaleur de vapor. Form. de « solvate » TYRER [*635*].			
(F — 22,95)	—	65,2	16,05†	39,0	1,40178 ‡	Par courbe de δ. — Par approx. succ. : 16,4 %; 3e méthode : 15,3 %. ‡ = δ_0^0. « Pas variation volume » (!). HILL [*220a*, *b*].		
	76,7	***64,95**	**15,85**	**38,7**	**1,410**	****3**	*Très net. L. **Cf. TIMOF.	

REMARQUES. — Les mêmes que pour $CH^3.OH$. — La courbe de viscosité à l'ébullition a un maximé. FINDLAY [*164*, p. 209/10]. [*353*]

Bichl. éth. (M 99) .	**83,7**	***70**	**26∽**	**44∽**	**1,105**	**2,8**	*Assez net. LECAT.	[*354*]
Trichloréth. (δ 1,5)	**86,95**	***70,9**	**27**	**51,3∽**	**1,212**	**0,8**	*Très net. LECAT.	[*355*]
Dichlorbrommét..	**90,2**	***75,5**	**28**	**58**	**1,50**	**—0,6****	*Très net. **36 : —0,9. L.	[*356*]

Br. B (δ 1,287∽) . .	89,2	71,4	*46	*Peu nette sur l'isobare.			HOLLEY [223, p. 1052]. E (alc.) : 78.4.	
(M 137)	91,6	*72,7	33∽	60∽	1,17	2,8	*Net. LECAT.	[357]
J. all. (δ 1,867). . .	102	*75,6	41	71	1,294	3,5	*Net. LECAT.	[358]
J. P (M 170; δ 1,784)	102,4	*75,7	41∽	71∽	—	3,8∽	*Assez net. LECAT.	[359]
Chlorobr. éth. *s.* .	106,7	*76,5∽	50∽	76∽	1,16	3∽	*Ut. 15 gr. chl. Ref. >. L.	[360]
Br. acétyl. *tr.* (L.).	108	*75,6-75,9	*36	69,5			VAN DE WALLE [638].	
($δ^{17.5}$ = 2,266)	*Ces chiffres sont peu vraisemblables! Phén. de mixtion?						LECAT.	[361]
Br. éthylidène. . .	110∽	*77	54	82	—	3∽	*Peu net. LECAT.	[362]
Br. acétyl. *cis* (L.).	112,5	77,7-78	67,5	(89,5)			VAN DE WALLE [638].	
($δ^{17}$ = 2,284)	Ces chiffres ne sont guère vraisemblables!						LECAT.	[363]
Trichlorétha. *as.* .	113,5∽	*77,3	65	84	Phén. de mixtion?		*Assez net. LECAT.	[364]
J. B̄ (M 184; δ 1,64).	118-119	76,5-77,5	70∽				RYLAND [535/8]. E (alc.) 77,5-78.	
(F — 90,7)	120	*77,65	70	90,5	948	3,2	*Très net. LECAT.	[365]
Br. Ā (δ 1,236) . . .	118,2	77,3	*72	(89)	*Peu nette. Isobare.		HOLLEY, *al.* [223, p. 1054].	
(M 151)	120.2	*77,6	71,5	88	875	3∽	*Net. LECAT.	[366]
Tétrachloréthyl. .	120,8	*77,95	81	94	883	2,2	*Net. LECAT.	[367]
Br. éth. (M 188; F 9,6)	131,5	Pas azéotropisme. Net.				95 : 0,8	LECAT.	[368]
Chlorob. (M 112,5). .	131,8	Pas azéotropisme. Net.				97 : 0,5∽	LECAT.	[369]

Alc. P̄ (M 60; δ 8012; θ 234,6; π 53,1; F — 85,8; *E 82,45*).

Br. É (δ 1,5013). . .	38,4	38,35?	1?	Azéotr. douteux.		2 : 0,2∽	Ut. 3 gr. alc. Ref. en >. L.	[370]
Dichlorméthane. . .	41,8	*41,7∽	1?	Az. douteux.		2 : 0,1∽	*Ut. 4 gr. alc. Ref. en >. L.	[371]
J. M (δ 2,299). . . .	42,5	42,35∽	3∽	7∽	2,23	3 : 0,2	*Net. LECAT.	[372]
Chl. P (M 78,5). . .	46,6	*45,8	4	5∽	—	0,4	*Assez net. LECAT.	[373]
Chlorofor. (M 119,5)	60/1	Pas azéotropisme! — *N.B.* : *E* (alc.) : 81/2.					RYLAND [535/8].	
(δ 1,52635)	61,2	*60,8	4,5	8	1,4835	—	*Assez net. LECAT.	[374]
Chl. B̄ (M 92,5) . .	68,9	*63,8	17	24	851	2,6	*Très net. L.	[375]
Br. P (δ 1,388) . . .	71,0	*65,2	16	28	1,241	2,5	*Assez net. L.	[376]
J. É (δ 1,9795) . . .	71,5—72,5	*65,5	13	(27,7)	*Sous 764 mm. *E* (alc.) : 81/2. RY. [535/8].			
(M 156)	72,3	*65,8	**>15	>31	—	15 : 2	*Net. **Redoser. L.	[377]
Br. B. 3. (M 137). .	73,3	*67	**<20	<36	—	2,3	*Assez net. **Ref. L.	[378]
Tétrachl. C (M 154)	76,75	*67,5∽	18∽	36∽	—	2	*Ut. 6 gr. alc. Ref. L.	[379]
Trichloréth. (δ 1,5)	86,95	*74∽	**28∽	46∽	1,22	0,9	*Assez n. **Ut. 8 g. alc. L.	[380]
Dichlorbrommét.	90,2	*78	†27	51	1,59	—	*Assez n. †Dosé Cl. L.	[381]
Br. B̄ (δ 1,287) . . .	91,6	*75,5	32	53	973	2,5	*Assez net. LECAT.	[382]
J. B̄ (δ 1,6401) . . .	118/9	81/2	70∽	(88∽)	*N. B.* : *E* (alc.) : 81/2. RYLAND [535/8].			
(M 181; F — 90,7)	120	*81,8	76	91	910	2,2	*Net. LECAT.	[383]
Tétrachloréthyl. .	120,8	*81,7∽	80∽	92∽	*Assez net. Ut. 8 gr. alc. Ref. en >. LECAT.			[384]

Alc. B. 3. (M 74; $δ_4^{20}$: 7856; θ 235; F 25,53; *E 82,55*) (L.).

Chl. éthylidène . . .	57,3	Pas azéotropisme. Assez net.					LECAT.	[385]
Chloroforme (θ 262,9)	61,2	Azéotropisme? Peu net. Visiblement, voisinage de la limite. L.						[386]
Chl. B̄ (M 92,5). . .	68,85	*65	14∽	17∽	*Assez net. Ut. 35 gr. alc. LECAT.			[387]
Tétrachl. C (M 154)	76,75	*69,5	17	29∽	1,409	†2∽	*Assez net. †A 26°. L.	[388]
Trichloréth. (δ 1,5)	86,95	*75	16	26∽	1,326	—	*Net. LECAT.	[389]
Dichlorbrommét.	90.2	*<78	>24	>40	*Défaut d'alcool, dont ut. 6 gr. Ref. en >. L.			[390]

Alc. allyl. (M 58; δ 8692; θ 272; *E 96,95*) (L.).

Chl. éthylidène . . .	57,3	Azéotropisme douteux. Visiblement, voisinage de la limite. LECAT.						[391]
Chloroforme (π 53,8)	61,2	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 1∽	LECAT.	[392]
Chl. B̄ (M 92,5). . .	68,85	*67	7∽	11∽	Phén. de mixtion?		*Assez net. L.	[393]
Tétrachl. C (M 154)	76,75	*72,32	†11,5	27	1,492	2,3	*Très net! †Vérifié. L.	[394]
Bichl. éth. (M 99) .	83,7	*79 6	†16∽	24∽	1,175	20 : 6∽	*Assez net. †Dosé Cl.	[395]
Trichloréth. (δ 1,5)	86,95	*80.95	16	30	1,335	2.8	*Tr. net! Dosé Cl; δ (arc).	[396]
Dichlorbrommét.	90,2	*85,85	17,5	38∽	1,65	2,2	*Net. LECAT.	[397]
Br. B̄ (M 137). . . .	91,6	*83,9	18	35∽	Phén. de mixtion?		*Net. LECAT.	[398]
Tétrachloréthyl. .	120,8	*94,0	49∽	73∽	1,028	50 : 2,5∽	*Net. LECAT.	[399]
Chlorb. (M 112,5) .	131,8	*96∽	>70	>82	—	70 : 2,5	*Ut. 14 gr. alc. Ref. >.	[400]

Alc. P (M 60; δ 81925; θ 263,7; π 53; *E 97,2*).

Chl. P (θ 221; π 49).	46,6	Pas azéotropisme. Net.				5 : 1∽	LECAT.	[401]
Chl. éthylidène . . .	57,3	Pas azéotropisme. Peu net (voisinage limite). Refaire en grand! L.						[402]
Chloroforme (θ 262,9)	61,2	Pas azéotropisme. Net.				*5 : 1∽	LECAT. *Cf. TIMOFÉEV.	[403]
Chl. B̄ (δ 8953). . .	65,85	*67,2	7	10∽	885	1,5∽	*Net. LECAT.	[404]
Br. P (δ 1,388). . .	71,5	69,75	*10	(18,5)	[*N.B.*: *E*(alc.) 95,6]. *Net s. isob. HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1050]			
(M 123; F — 110).	71,0	*69,2	9	17,5∽	1,30	—	*Net. LECAT.	[*405*]
J. É (δ 1,9795) . . .	72,3/,5	69,5-70,5	7	(16,2)	*N.B.*: *E*(alc.): 99,7]		RYLAND [*535/8*]. Cf. ZAWIDZKI.	
(M 156; F — 111)	72,3	*70,1	**7,8	18,3	1,829	1,5∽	*Tr. net! **Dosé par δ. L.	[*406*]
Br. B. 3. (M 137). .	73,3	*72,2	Non dosé. Chute de temp. par mixtion? — *Net. LECAT.					[*407*]
Tétrachl. C (M 154)	76,7	72,6	11,8	(25,6)	Isobare nette. *E*(alc.): 95,5. HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1057.]			
(δ 1,63255)	76,75	*72,8	11,5	25	1,539	**2,2	*Très net! L. **Cf. [*625*]	[*408*]
Bichl. éth. (M 99).	83,7	*80	15∽	23∽	—	5∽	*Assez net. LECAT.	[*409*]
Trichloréth. (δ 1,5)	86,95	*81,75	†17	31	° 1,3283	2,6	*Très net! †Dosé Cl. Constaté	
(M 131,2; F — 86,4)	nettement que la conc. varie avec la pression. ° Vérifié. LECAT.							[*410*]
Dichlorbrommét.	90,2	*86,4	19,5	40	1,699	2,1	*Très net! LECAT.	[*411*]
Br. B̄ (M 137). . .	89,2	86,1	19,25	(35,2)	*N. B.*: *E*(alc.): 95/6.		La conc. az. est peu nette sur	
(δ^{15}: 1,2722)	l'isobare. HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1052].							
	91,6	*84,6	Non dosé.			20 : 2∽	*Assez net. LECAT.	[*412*]
J. all. (M 168) . . .	102	*90,0	†29	53,3∽	1,318∽	5	*Net. †Dosé I. LECAT.	
(δ 1,867)	*N. B.* — J. all. est un peu soluble dans l'eau contenant un peu d'alc. P, sol. se color. vite.							[*413*]
J. P (M 170)	102,4	*90,2	30	50	1,378	5	*Net. LECAT.	[*414*]
J. B̄ (M 184)	118/9	*92,5-93,5	55∽	(79∽)	*Sous 753 mm. *E* (alc.) : 95,7. RYLAND [*535/8*].			
(δ 1,6401)	120	*94,5	>51	>76	—	6∽	*Assez net. LECAT.	[*415*]
Br. Ā (M 151) . . .	118,2	94	70,7	(86,7)	*N. B.*: *E*(alc.): 95,5.		Isobare de 760 mm. (tracée	
(δ 1,236)	par 27 points), sur laquelle conc. az. peu nette. Table. HOLLEY [*222*, p. 453]. Cf. Y. [*712*]. GOLODETZ [*195*, *198a*] sépare les constituants par le but. É.							
	120,2	*94,5	60∽	80∽	Phénom. de mixtion?		*Assez net. LECAT.	[*416*]
Tétrachloréthyl.	120,8	*94	54	76∽	—	2,5	*Net. LECAT.	[*417*]
Bibromprop. α β		[D'après communication orale de Mlle H. VAN RISSEGHEM.]						
tr.; $\delta_4^{17,4}$: 2,0027.	125,95	95,75	58,05	(82,25)	$\delta_4^{17,4}$: 1,0755. [Travail à publier.]			[*418*]
Br. éth. (M 188) . .	131,5	*96,3	Non dosé. *Assez net.				LECAT.	[*419*]
Chlorb. (M 112,5) .	131,8	*96,5	80∽	87∽	—	80 : 2∽	*Assez net. LECAT.	[*420*]
Bibromprop. α β		[D'après une communication orale de Mlle H. VAN RISSEGHEM.]						
cis; $\delta_4^{17,4}$: 2,0235 .	135,2	97,05	96,55	(98,95)	$\delta_4^{17,4}$: 8365. [*N. B.* : $\delta_4^{17,4}$ (alc.) 8058.]			[*421*]
Tétrachloréthane *s.* .	146,25	Pas azéotropisme. Assez net.					LECAT.	[422]
J. Ā (M 198).	146,5	95,6	[*N. B.* : *E* (alc.) 95,7.]					
(δ 1,4676)	Isob. (par 20 points), sur laq. minimé peu net et conc. az. indéterm. HOLLEY [*222*, pp. 452, 455]. Isoth. de 44°9 (11 points), 49°9 (13 p.), 60°0 (19 p.), 70°1 (10 p.); les conc. az. sont respectivement : 86,7; 88,2; 90,5; 94,4 %; la temp. croît donc avec la conc. en alcool. Dosage par courbe indice réfraction (14 points). ZAWIDZKI [*728*, p. 25].							
	147,5	Pas az. (sous 760 mm.). Assez net. Refaire en très grand! LECAT.						[423]
Bromoforme (F 7,6) .	148,3	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[424]

Alc. B. 2. (M 74; δ 830; *E 99,6*) (L.).

Dichlorbrommét.	90,2	* 87,5	Non dosé. Ut. 3 gr. alc.	15 : 5∽	*Net. LECAT.	[*425*]

Di. M. É. carbinol (M 88; δ 8269; F — 8,4; *E 102,0*) (L.).

Trichloréth. (δ 1,5)	86,95	*84	12	17∽	1,372	3,5∽	*Assez net. LECAT.	[*426*]
Br. B̄ (M 137) . . .	91,6	*87,3∽	Non dosé.			20 : 4∽	*Ut. 2 gr. alc. Ref. >. L.	[*427*]

Alc. B̄ (M 74; δ 81698; θ 265; π 48,27; *E 108*) (L.).

Chl. B̄ (δ 8953) . . .	68,85	Pas azéotropisme. Très net!	5 : 2∽	LECAT. [428]
Br. P (M 123). . . . (F — 109,85)	71,5	Pas az. (très net). Isobare. L'add. d'un peu du br. abaisse fort *E* (alc.) : 105,5. HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1050].		
(δ 1,388)	71,0	Pas azéotropisme. Très net.		LECAT. [429]
J. É (M 156)	*71,5-72,5	Pas az. — *N. B.* : E (alc.) 105,3 — 106,3. [*Exact : 72,3]. RY. [*535/8*].		[430]
Br. B. 3. (M 133) . .	73,3	Pas azéotropisme? Ut. 19 gr. br. B. 3. Refaire en grand. LECAT.		[431]

Tétrachl. C (M 154)	**76,75**	***75,8**	**5,5**	**11∽**	**1,564**	****2,1**	*Très net. **Cf. [*625*]. L.	[*432*]
Chl. éth. (M 99) . . .	83,7	Pas az.? Visiblement, voisinage de la limite. Mixtion : 8 % : 4°3. Ref. L.						[433]
Trichloréth.(M131)	**86,95**	***85,4**	**†9**	**14∽**	**1,396**	**3,6**	*Net. †Dosé Cl. LECAT.	[*434*]
Dichlorbrommét.	**90,2**	***89,3**	**11**	**22∽**	**1,83?**	**† 5**	*Très net. † 50 : 1,6.	
N. B. — Ce mélange se condense sur le verre, de manière à faire croire à l'Hé. LECAT.								[*435*]
Br. Ḃ (M 137) . . .	89,2	Pas azéotropisme. Isobare :					HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1052].	
(δ^{15}=1,2722)	**91,6**	***89**	**12∽**	**20∽**	—	**10 : 3∽**	*Assez net. LECAT.	[*436*]
J. all. (M 168) . . .	**102**	***96**	**17∽**	**32∽**	—	**20 : 4∽**	*Assez net. LECAT.	[*437*]
J. **P** (δ 1,784). . . .	**102,4**	***96**	**18∽**	**33∽**	**1,514∽**	—	*Net. LECAT.	[*438*]
Chlorbr. éth. *s*. . .	**106,7**	***100**	Non dosé.			**50 : 5.5 ∽**	*Net. LECAT.	[*439*]
Br. éthylidène. . .	**110∽**	***101**	Non dosé			**50 : 3∽**	*Assez net. LECAT.	[*440*]
J. B̄ (M184; F—90,7)	118,9	*101/2	<33	(<55)	*S. 765. — N. B. : *E*(alc.): 105,3—106,3. RY. [*535/8*].			
(δ 1,6401)	**120**	***103**	Non dosé. Ut. 14 gr. i. B̄. 119-120,5.				*Assez net. LECAT.	[*441*]
Br. Ā (M 151). . . .	118,2	103,4	63,6	(78,2)	[*N. B.*: E(alc.) 105.]		Isobare (26 p.) de 760 mm.,	
(δ 1,236)	sur laquelle conc. est peu nette. HOLLEY [*222*, p. 449]. Cf. YOUNG [*712*].							
	120,2	***103,8**	**41∽**	**†60∽**	—	**3∽**	*Net. †Approx. gross. L.	[*442*]
Tétrachloréthyl.	**120,8**	***103,05**	****40**	**60∽**	**1,1619**	**2,5**	*Très net. Constaté nette-	
(δ 1,6595)	ment que la conc. varie avec la pression. LECAT.							[*443*]
Br. éth. (M 188) . .	129/30	104,5—105,5	*62	(80)	*S. 763. *N. B.* : *E* (alc.) 105,3—106,3. RY. [*535/8*].			
(δ 2,2132)	**131,5**	***106,2**	**60,5**	**78**	**1,193**	**3,5**	*Net. LECAT.	[*444*]
Chlorb. (M 112,5) .	**131,8**	***107,2**	**63**	**74∽**	**8628**	—	*Très net. LECAT.	[*445*]
J. Ā (M 198).	146,5	« 104,7? »	[*N. B.* : *E* (alc.) 104,8]. Isobare (par 20 points) à minimé					
(δ 1,4676)	douteux. Table. HOLLEY [*222*, pp. 452, 454].							
	147,5∽	Azéotropisme douteux.					LECAT.	[446]
Bromoforme (148,3), Bromb. (156,15). Pas azéotropisme. Très net !							LECAT.	[447/8]

Alc. B. n. (M 74 ; δ 8242 ; θ 287,1 ; π 48,27 ; F — 79,7 ; *E 116,9*).

Tétrachloréthyl.	**120,8**	***110**	**36∽**	**53∽**	**1,259**	**35 : 2,3**	*Assez net. LECAT.	[*449*]

Alc. Ā (M 88 ; δ 826 ; θ 306,6 ; F — 134 ; *E 131,8*).

Br. P (M 123). . . .	« 71,5 »	Pas azéotropisme (très net). Isobare. Un peu du bromure abaisse fort *E*						
(δ 1,388)	(« 129,3 »). HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1050].							[450] (*)
J. É (δ 1,9795) . . .	(72,3)	Pas az. RYLAND [*535/8*]. Vérifié *.				*4 : 0∽	* LECAT.	[451]
Tétrachl. C (M 154) .	76,75	Pas azéotropisme. Très net !				5 : 2,2	LECAT.	[452]
Trichloréthylène . .	86,95	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 2,8	LECAT.	[453]
Br. B̄ (M 137). . . .	« 89,2 »	*Pas az. *N. B.* : E (alc.) 129,3. Isobare. HOLLEY, *al.* [*223*]. — *Vérif. L.						[454]
J. B̄ (δ 1,6401) . . .	118/9	***115/6**	>20	(>34)	*S. 765. — *N. B.* : *E* (alc.) 128/9. RYLAND [*535/8*].			
(M 184 ; F — 90,7)	**120**	***116**	**19∽**	**33∽**	Phénom. mixtion ?		*Assez net. LECAT.	[*455*]
Br. Ā (δ 1,236). . .	117,9	116,15	12,7	(20)	[*N. B.* : *E*(alc.) 129]		Isobare de 760mm.	
(M 151)	(par 23 points). Conc. az. nette. HOLLEY [*222*, p. 450]. — Cf. YOUNG [*712*].							
	120,2	***116,4**	**20∽**	**30∽**	**1,112**	—	*Net. LECAT.	[*456*]
Tétrachloréthyl. .	**120,8**	***116,0**	****19**	**31**	**1,4030**	**2,5**	*Tr. net! **Par δ (arc). L.	[*457*]
Br. éth. (M 188) . .	128,9	121/2	30	(47,9)	[*N. B.* : *E*(alc.) 129/30]		RYLAND [*535/8*].	
(δ 2,2132)	**131,5**	*123.2	**30∽**	**48∽**	**1,629**	—	*Net. LECAT.	[*458*]
Chlorb. (M 112,5) .	**131,8**	*124,3	**36**	**42∽**	**9898**	**2∽**	*Très net. LECAT.	[*459*]
Br. propylène. . .	**141,7**	**127,5∽**	Non dosé. Ut. 5 gr. br. Refaire en >. LECAT.					[*450a*]
Tétrachloréth a. *s*.	**146,25**	*131∽	**78?**	**91** (?)	**937∽**	**†0,4∽**	*Ref. en gr. ! †65 : 0,6. L.	[*451a*]
J. Ā (M 198)	146,5	127,3	52	(67,1)	[*N. B.* : *E*(alc.) 128,9.]		Isobare (par 24 points),	
(δ 1,4676)	sur laquelle conc. az. peu nette. Table.						HOLLEY [*222*, p. 452, 454].	
	147,5	***128,5**	Non dosé.		**1,006∽**	—	*Assez net. LECAT.	[*452a*]
Bromoforme.	**147,1**	Pas azéotropisme.					HOLLEY [*222*, p. 457].	
(M 253 ; **F** 7,6)	148,3	Pas az. Peu net. Voisin. de la limite !				5 : 1,5∽	* LECAT.	[453*a*]
Bromb. (M 157) . .	152/3	128/9?	5 alc., 2 br. (!). Mél. az. non isolé. — *N. B.* : *E* (alc.) 128/9. RY. [*535/8*].					
(θ 397 ; π 14,62). .	**156,15**	*131,4	Non dosé. *Peu net. Refaire en très grand ! LECAT.					[*454a*]
Chlortoluol *p*.. . . .	161,3	Pas az. Assez net. Ut. 200 gr. alc. Ā.					LECAT.	[455*a*]

(*) [450*a*] se trouve un peu plus bas.

Cyclohexanol (M 100; F 22,5; δ_4^{37} : 937; *E 160,65*) (L.).

Br. propylène (141,7), Tétrachloréthane *s.* (146,25), Bromoforme (148,3). Pas. az. Très net. Lecat. [456a/8a]

Bromb. (δ 1,52182)	156,15	*153,6	33,5	45	1,230	† 1,8	*Très net. † 50 : 2°. L.	[459a]
Trichlorhydrine .	158	*155	35∽	45∽	—	1∽	*Assez net. Lecat.	[460]
Chlortoluol *p*. . .	161,3∽	*155,8	40?	45?	1,023	† 2,6	*Net. † 50 : 2°8. L.	[461]
Pentachloréthane	161,95	*157,9	36	53∽	1,354	— 0,9	*Très net. L.	[462]
Br. triméth. (M 202)	166,5	158,5	Non dosé. Ut. 5 gr. br. trim. Refaire en plus grand. Lecat.					[463]
Chl. benzyle (F — 39)	179,35	Pas az. Très net! Isobare négative.			80 : 3,1		Lecat.	[464]
Bromtoluol *o*. (δ 1,419)	181,75	Pas azéotropisme. Très net, malgré opér. en petit. Lecat.						[465]

Pinacone (M 118; F 43∽; *E 171,5*).

Bromb. (M 157). .	156,15	*152	∽14	18∽	*Assez net. Lecat.	[466]
Pentachloréthane	161,95	157∽	Non dosé. Ut. 3 gr. pinacone. Refaire en >. Lecat.			[467]

Alc. octyl. 2. (M 130; F — 17,9; *E 178,7*).

Bromb. (δ 1,52182) .	156,15	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,5	Lecat.	[468]
Pentachloréthane . .	161,95	Pas az. Peu net. Ut. 2 gr., 5 d'alc.				5 : 0∽	Ref. en >. Lecat.	[469]
Chl. benzyle (F-39)	179,35	*173,5	>30	>30	991∽	30 : 2,5∽	*Assez net. L.	[470]
Bromtoluol *o* . . .	181,75	174∽	Non dosé. Opéré en petit. Refaire. Lecat.					[471]

Glycol (M 62; F — 17; *E 197,1*).

Bromtoluol *o* . . .	181,75	178∽	Non dosé. Ut. 5 gr. glycol. Refaire en >. Lecat.	[472]

Alc. benzyl. (M 108; δ 1,0628; *E 205,5*).

Chl. benzylidène (205,1) ⟶ 182!? Formation d'eau et de HCl; due à des impuretés du chl. utilisé (204,5-206°)? Refaire, en partant de produits très purs. Mixtion : 50 % ⟶ 2°∽. Lecat. [473]

Bornéol (*211,8*) et Tribromhydrine (220). Pas azéotropisme. Assez net. Lecat. [474]

Conclusions. — Pour l'alc. M, l'az. cesse d'exister dès que $\nabla = 50$∽. L'écart est donné d'une manière très satisfaisante par l'expression : $14 - 0{,}53\,\Delta + 0{,}005\,\Delta^2$.

Pour l'alc. É, le nombre ∇ est de 48∽ et l'écart est donné par la formule

$$-0{,}0882\left(\frac{\Delta}{10}\right)^3 + 1{,}17\left(\frac{\Delta}{10}\right)^2 - 6{,}09\,\frac{\Delta}{10} + 12$$

ou plus simplement par

$$-0{,}088\left(\frac{\Delta}{10}\right)^3 + 1{,}17\left(\frac{\Delta}{10}\right)^2 - 6{,}1\,\frac{\Delta}{10} + 12.$$

Pour l'alc. all. (qui se comporte à peu près comme le P), ∇ serait voisin de 42 et l'écart vaudrait

$$-0{,}021\left(\frac{\Delta}{10}\right)^3 + 0{,}47\left(\frac{\Delta}{10}\right)^2 - 4\,\frac{\Delta}{10} + 10.$$

Pour l'alc. P, l'az. disparaîtrait dès que $\Delta = 40$∽ et l'écart serait donné d'une manière très satisfaisante par l'expression :

$$-0{,}113\left(\frac{\Delta}{10}\right)^3 + 1{,}04\left(\frac{\Delta}{10}\right)^2 - 4{,}7\left(\frac{\Delta}{10}\right) + 9{,}5.$$

Pour l'alc. $\bar{B}$, on aurait à peu près $\nabla = 31$ et l'écart serait : $9 - 0{,}41\,\Delta + 0{,}0038\,\Delta^2$.

Pour l'alc. $\bar{A}$, on aurait $\nabla = 28$∽ et pour l'écart : $8 - 0{,}38\,\Delta + 0{,}0033\,\Delta^2$.

Le cyclohexanol est beaucoup moins az., car $\nabla = 15$∽ et l'écart est donné ∽ par l'expression

$$5 - 0{,}6\,\Delta + 0{,}018\,\Delta^2.$$

Enfin, pour l'alc. octyl. 2., il est assez probable que ∇ est d'une vingtaine de degrés et que l'écart obéit *grosso modo* à la formule $5{,}5 - 0{,}4\,\Delta + 0{,}006\,\Delta^2$.

Les concentrations moléculaires az. sont données d'une manière satisfaisante, sauf au voisinage des limites, par des fonctions linéaires.

Les formules ci-dessus souffrent des exceptions. En effet, *certains dérivés halogénés se comportent d'une manière anormale*. Pour CCl^4, l'écart serait trop fort de 0°7∽; pour $CHCl^3$ et $CHBr^3$, il est trop faible de 2 à 4° (cette dernière valeur se produit dans le cas du chloroforme mêlé à l'alcool M); pour le dichlorbromméthane, de 3°2; pour les chl. d'éth. et d'éthylidène, de 1°5 à 2°; pour le bichl. et le bibr. d'acétylène *cis*, de 1°∽; pour le trichloréth., de 0°5; pour le tétrachloréthane *s.* (avec l'alc. $\bar{A}$, par exemple), de 2°; enfin, pour le pentachloréthane (avec le cyclohexanol, p. ex.), de 1°5. Mais pour tous les autres dérivés halogénés soumis à l'expérience, l'écart donné par les formules ci-dessus concorde avec les mesures à moins de 0°2 près. Quand l'écart γ est anormal, la conc. (moléculaire) μ l'est aussi (par rapport à Δ), mais elle continue à correspondre normalement à l'écart, comme on pouvait s'y attendre (1).

(1) Mais la courbe (V, μ), présentant une inflexion, est assez compliquée et n'est guère utilisable.



La **mixtion** détermine presque toujours une chute de temp., qui, pour la conc. az., est le plus souvent voisine de 2°5, mais elle peut aller jusqu'à 5 ou 6°. Il n'y a pas ici de relation simple entre cette variation et l'écart; mais on constate que *les dérivés halogénés qui donnent un écart anormal, présentent aussi des singularités au point de vue de la chaleur de mixtion*. Par exemple, le chloroforme dégage de la chaleur quand on le mêle à l'alcool en certaine proportion; il se comporte du reste à peu près comme le dichlorbromméthane, qui offre une gradation remarquable avec les différents alcools : avec le M, la variation de temp. pour la conc. az. est — 3°4 (élévation), avec l'É elle est — 0,9, avec le P de + 2,1, avec l'allyl. de 2°2, avec l'B de 5°. Le trichloréth. (qui contient aussi 3 atomes d'halogènes) se comporte d'une manière semblable, les nombres étant respectivement : — 1°2, 0°7, 2°6, 2°8, 3°5. Enfin, la mixtion du pentachloréthane au cyclohexanol [*462*] développe une quantité de chaleur appréciable dans un certain intervalle de conc. Il y aurait lieu de compléter cette étude en traçant, pour divers systèmes, la courbe de variation de temp. par mixtion.

L'expérience constate que la mixtion provoque presque toujours une **dilatation** très sensible. Si l'on met à part les cas où l'écart az. est anormal (c'est-à-dire ne satisfait pas aux formules empiriques données plus haut) et où le dérivé halogéné est très dense, la conc. m az. **mesurée**, en alcool, et celle m_1 **calculée**, à l'aide de la règle des mélanges, en partant de la densité az., sont liées par la relation **grossièrement** approximative :

$$m = 0{,}43\, m_1 + 0{,}0057\, m_1^2.$$

Note sur les dérivés halogénés stéréoïsomères. — Les deux bichl. et les deux bibr. d'acétylène, les deux bromopropènes α et les deux bibromopropènes α β, stéréoïsomères s'isomérisent spontanément (les mélanges en équilibre renfermant respectivement 80, 34, 82, 35 °/o de la variété *cis*) et le fractionnement direct est illusoire quelle que soit la puissance de l'appareil utilisé. Chavanne, songeant à l'action stabilisante, bien connue, d'un alcool sur le chloroforme, résolut la difficulté en fractionnant les mélanges az. formés par les isomères avec un alcool (1) [cf. nº **54**, texte]. Cette opération est toutefois extrêmement laborieuse (2).

Opérer sur : *alc. M (64,7)* et br. vinyle (15,8), chlorpropylènes : β (22.5), α (35,5), chl. $\bar{P}$ (36,25), dichloréth. *cis* (48,35), dibromméthane (58,2∞), br. all. (70,5), M. chloroforme (74,1), fluorb. (85,2), i. $\bar{P}$ (89,1), chl. $\bar{A}$ (101∞), brom. R. butane (104), chlorbr. éth. *s.* (106,7); *É (78,3)* et iodacétylène (30,5), chlorpropylène α (35,5), dichlorméthane (41,8), br. all. (70,5), M. chloroforme (74,1), fluorb. (85,2), i. $\bar{P}$ (89,1), brom. R. butane (104), chl. triméth. (125); *P (82,45)* et chl. all (45,5), chl. B. 3. (51), chl. éthylidène (57,3), br. méth. (58,2∞), dichloréth. *tr.* (60,25), br. all. (70,5), M. chlorof. (74,1), chl. éth., (83,7), fluorb. (85,2), i. $\bar{P}$ (89,1), i. all. (102), i. P (102,4), brom. R. butane (104), chlorbr. éth. *s.* (106,7), br. éthylidène (109), br. $\bar{A}$ (120,2), chl. triméth. (125); *B. 3. (82,55)* et br. P (71,0), i. É (72,3), br. B. 3. (73,3), chl. éth. (83,7), br. $\bar{B}$ (91,6), i. all. (102), i. P (102,4), chlorbr. éth. *s.* (106,7), br. éthylidène (109), trichloréthane *as.* (113,5), i. $\bar{B}$ (120), tétrachloréth. (120,8); *allyl. (96,9)* et br. P (71,0), i. É (72,3), br. B. 3. (73,3), M. chlorof. (74,1), i. P (89,1), i. all. (102), i. P (102,4), brom. R. butane (104), chlorbr. éth. *s.* (106,7), br. éthylidène (110∞), trichloréthane *as.* (113,5), i. $\bar{B}$ (120), br. $\bar{A}$ (120,2), chl. triméth. (125), i. A. 3. (127,5), br. éth. (131,5); *P (97,2)* et br. all. (70,5), M. chlorof. (74,1), fluorb. (85,2), i. $\bar{P}$ (89,1), brom. R. butane (104), chlorbr. éth. *s.* (106,7), br. éthylidène (110∞), trichloréthane *as.* (113,5), chl. triméth. (125), i. A. 3. (127,5); *B. 2. (99,6)* et br. P (71,0), tétrachl. C (76,75), chl. éth. (83,7), trichloréth. (86,95), br. $\bar{B}$ (91,6), i. all: (102), i. $\bar{B}$ (120), tétrachloréth. (120,8), br. éth. (131,5); *di. M. É. carb. (102,0)* et i. É (72,3), tétrachl. C (76,75), chl. éth. (83,7), dichlorbromméthane (90,2), i. all. (102), brom. R. butane (104), i. $\bar{B}$ (120), tétrachloréth. (120,8), br. éth. (131,5), chlorb. (131,8); *B (108)* et fluorb. (85,2), brom. R. butane (104), br. éthylidène (109∞), trichloréthane *as.* (113,5), chlor. méth. (125), i. A. 3. (127,5), tétrachloréthane *as.* (136∞), br. propylène (141,5); *B (116,9)* ou *croton. (117,5)* et trichloréth. (86,95), dichlorbromméthane (90,2), br. $\bar{B}$ (91,6), i. all. (102), i. P (102,4), trichloréthane *as.* (114,5), i. $\bar{B}$ (120), i. A. 3. (127,5), br. éth. (131,5), chlorb. (131,8), tétrachloréthane *as.* (135∞), *s.* (146,25), br. propylène (141,5), i. $\bar{A}$ (147,5); *$\bar{A}$ (131,8)* et i. P (102,4), chlorbr. éth. *s.* (106,7), trichloréthane *as.* (113,5), chl. triméth. (125), i. A. 3. (127,5), tétrachloréthane *as.* (135∞), chlortoluol *o.* (157), trichlorhydrine (158); *R. pentanol (140,5)* ou *M. É. P. carbinol (142∞)* et br. propylène ord. (141,7), tétrachloréthane *s.* (146,25), bromoforme (148,3), bromb. (156,15); *isohexyl. 1. (152)* et bromb. (156,15); *R. hexanol (160,65)* et i. $\bar{A}$ (147,5), chlortoluol *o.* (159), dichlorb. *p.* (173,5); *isoheptyl. 1. (167)* ou *1. M. R. hexanol (168,5)* ou *furfurolique (169,8)* et trichlorhydrine (158), chlortoluol *p.* (161,3), pentachloréthane (161,95), chl. benzyle (179,35), bromtoluol *o.* (181,75); *pinacone (171,5)* et bromoforme (148,3∞), trichlorhydrine (158), chlortoluol *p.* (161,3), dichlorb. *p.* (173,5), chl. benzyle (719,35), bromtoluols *o.*, *p.* (181,75; 185,2), iodb. (188,55), br. benzyle (198,5∞); *octyl. 2. (178,7)* et chlortoluol *p.* (161,3), dichlorb. *p.* (173,5), bromtoluol *p.* (185,2), iodb. (188,55), br. benzyle (198,5∞); *R. heptanol (185)* et chl. benzyle (179,35), bromtoluols *o.*, *p.* (181,75; 185,2), iodb. (188,55), br. benzyle (198,5∞); *glycol (197,4)* et br. triméth. (166,5), chl. benzyle (179,35), bromtoluol *o.*, *p.*, (181,75; 185), perchloréthane (185), iodb. (188,55), iod. R. hexane (192,5), br. tétraméth. (198), br. benzyle (198,5∞), chl. benzylidène (205,1), trichlorb. 1.3.5. (208), chl. bornyle (210), tribromhydrine (220); *linalool (199)* ou *alc. fenchyl. (201,2)* et iodb. (188,55), br. benzyle (198,5∞), chl. benzylidène (205,1), trichlorb. 1,3.5. (208), chl. bornyle (210); *alc. benzyl. (205,5)* et iodb. (188,55), br. benzyle (198,5∞), trichlorb. 1.3.5. (208), chl. bornyle (210), tribromhydrine (220); *bornéol (211,8)* ou *menthol (212)* et chl. benzylidène (205,1), trichlorb. 1.3.5. (208), chl. bornyle (210); *terpinéol α (219,5)* ou *géraniol (229,5)* et tribromhydrine (220).

---

(1) Nos premiers travaux de laboratoire sur l'az., effectués en 1909, avaient attiré l'attention de Chavanne sur la fréquence du phénomène et conséquemment sur la possibilité d'en trouver des applications.

(2) Pour les bibr. d'acétylène, Van de Walle n'eût-il pas dû se servir préférablement d'alc. M, et pour les bibromopropènes α β, Mlle Van Rissegher n'eût-elle pas dû employer (au lieu d'alc. P) l'alc. $\bar{B}$ ou B normal?

48. Alcools et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

Chloropicrine (M 164,4; ꝺ 1,6; F — 64; *E 111,9*) (L.).

Alc. allyl. (M 58) .	96,95	*92	**65∽	40∽	1,32	65 : 5	*Net. **Approx. gross.	[475]
B (ꝺ 81698; θ 265) .	108	*101	Non dosé.			80 : 2,2	*Assez net. LECAT.	[476]
$\bar{A}$ (ꝺ 826; M 88). . .	131,8	*<111	*>90	>83	—	90 : 1,5∽	*Défaut chl., ut. 18 gr.	[477]

CONCLUSION. — La chloropicrine se comporte à peu près comme un pur dérivé halogéné. [Cf. liste 47].

OPÉRER SUR : *chloropicrine* (*111,9*) et alc. É (78,3), $\bar{P}$ (82,45), B. 3. (82,55), P (97,2), B. 2. (99,6), di. M. É. carb. (102), M. P. carb. (112,5), B (116,9), croton. (117,5), hexyl. 2. *n.* (136); *chlornitrométhane* (*122,5*) et alc. B. 2. (99,6), di. M. É. carb. (102,0), B (116,9), croton. (117,5), $\bar{A}$ (131,8), R. pentanol (140,5), isohexyl. 1. (152); *bromnitrométhane* (*144∽*) et alc. B. (116,9), croton. (117,5), $\bar{A}$ (131,8), hexyl. 2. (136), R. pentanol (140,5), M. É. P. carb. (142∽), isohexyl. (152), R. hexanol (160,65), pinacone (171,5).

49. Alcools et Dérivés halogénés-Éthers sels. (LECAT.)

Alc. $\bar{B}$ (M 74; ꝺ 81698; θ 265; π 48,27; *E 108,0*).

Chloracét. M(ꝺ1,254)	129,5	Pas azéotropisme. Assez net.	90 : 1	LECAT.	[478]

Alc. $\bar{A}$ (M 88; ꝺ 826; θ 306,6; F — 134; *E 131,8*).

Chloracét. M . . .	129,5	*125	Non dosé.	40 : 3,5	*Assez net. L. [479]

Cyclohexanol (M 100; F 22,5; *E 160,65*).

Bromacét. É . . .	158,2	156∽	Opér. sommaire : action nocive du bromacét. sur les yeux! L. [480]

Alc. octyl. 2. (M 130; ꝺ 84∽; F — 17,9; *E 178,7*).

Bromisobut. É α .	178	175∽	Non dosé. Ut. 8 gr. alc. Refaire en plus grand. LECAT. [481]

CONCLUSIONS. — Vis-à-vis des alcools, les dérivés halogénés-éthers sels se comporteraient, au point de vue az., à peu près comme les dérivés halogénés [liste 47] et les éthers sels [liste 78]. Toutefois des expériences complémentaires seraient utiles, afin de vérifier cette assertion.

OP. S. : *alc. M* (*64,7*), *É* (*78,3*), *$\bar{P}$* (*82,45*), *B. 3.* (*82,55*) et chlorform. : M (71,4), — É (93,1); *all.* (*96,9*) ou *P* (*97,2*) ou *B. 2.* (*99,6*) ou *di. M. É. carb.* (*102*) et chlorform. É (93,1), — P (115,2); *$\bar{B}$* (*108,0*) et chlorform. É (93,1), — P (115,2); *B* (*116,9*) ou *croton.* (*117,5*) et chlorform. P (115,2), chloracét. M (129,5); *$\bar{A}$* (*131,8*) et chlorform. P (115,2), chloracét. É (143,5); *R. pentanol* (*140,5*) ou *M. É. P. carb.* (*142∽*) et chloracét. É (143,5); *R. hexanol* (*160,7*) et trichloracét. M (152), dichloracét. E (157,3), trichloracét. É (167,5); *pinacone* (*171,5*) et trichloracét. E (167,5), chloracét. $\bar{B}$ (170); *octyl. 2.* (*178,7*) et chloracét. $\bar{B}$ (170); *propylène-glycol ord.* (*188,5*) et chloracét. $\bar{A}$ (190,5); *glycol* (*197,4*) et chloracét. $\bar{A}$ (190,5), bromacét. A (207∽); *benzyl.* (*205,5*) ou *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*) et bromacét. $\bar{A}$ (207∽); *terpinéol α* (*219,5*) et chlormalon. É (221∽).

50. Alcools et Dérivés halogénés-Oxydes (L.).

Dosage par approximations successives. Utilisation de la règle du point-milieu.

Ox. M chloré (M 80,5; $ꝺ_4^{10}$: 1,0625; *E 59,5*).

Alc. M (ꝺ 81015) . .	64,7	*56	†65∽	42,5	9492	5∽	*Assez net. †Par approx.	[482]
É (M 46; ꝺ 80625) ·	78,3	*58,4	†84∽	75∽	1,001	3∽	successives. L.	[483]
P (M 60; ꝺ 81925). .	97,2	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 0,7∽	LECAT.	[484]

Épichlorhydrine α (M 92,5; ꝺ 1,203; *E 116,4*) (L.).

Alc. É (F — 114,15).	78,3	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 2	LECAT.	[485]
$\bar{P}$ (ꝺ 8012; π 53,1). .	82,45	Pas azéotropisme. Assez net.*				10 : 1,8	*Ut. 18 gr. alc. L.	[486]
◆ All. (ꝺ 8692; M 58)	96,95	*95,8	†22	15,3	922	**4,8	*Net. †App. succ. **50:9.	[487]
◆ P (ꝺ 81925; M 60)	97,2	*96,0	●23	16,3	8965	5 (*a*)	*Très net! LECAT.	[488]
◆ Di. M. É. carbin.	102,0	*100,1	**30	29	920	6,5∽	*Assez net. **Dosé Cl.	[489]
◆ $\bar{B}$ (ꝺ 81698). . . .	108,0	*105,0	●39,5	34,3	9429	8,7 (*b*)	*Très net! LECAT.	[490]
B (ꝺ 8242; θ 287) . .	116,9	*112,0	**57	51,5	1,006	8,8	*Assez net. **App. succ.	[491]
$\bar{A}$ (ꝺ 826; M 88). . .	131,8	*115,35	**81	80,2	1,1111	†4,6	*Net. **Par approx. success., par dosage du chlore et par mesure du pouvoir rotatoire (arc de courbe). † 50 % : 9°. LECAT.	[492]
R. hexanol (F 22,5) .	160,65	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 1,2	LECAT.	[493]

● Par approx. success., par dosage du chlore et par détermination d'un arc de la courbe de densité.

(*a*) 16 % : 3°9; 50 % : 9°. — (*b*) 60 % : 8°5; 50 % : 9°.

◆ *N. B.* — De chacun de ces 4 mélanges az., on peut récupérer l'épichl. par distillation en présence de benzène. Par exemple, pour le cas de l'alc. $\bar{B}$, on ajoutera 11 fois ∽ son poids de benzène.



Acétal chloré (M 152,5; δ 1,042; *E 156,8*) (LECAT).

Alc. Ā (F — 134) . .	131,8	Azéotropisme douteux. Ut. 18 gr. acétal chloré. Refaire en plus grand!						[494]
R. hexanol (F 2,5).	**160,65**	***155,6**	**85∽**	**79**	**1,032∽**	**2,5∽**	***Assez net. LECAT.**	[495]
Pinacone (M 118) .	**171,5**	***155,5∽**	**<90**	**<88**	**—**	**90 : 1,5∽**	***Ut. 3 gr. pin. Ref. >.**	[496]

CONCLUSIONS. — Pour l'épichlorh., les résultats sont très nets : la valeur de ∇ semble être d'environ 31°; pour Δ = o, l'écart serait de 4°5. Il est donc inférieur à celui qui a lieu pour les dérivés purement halogénés [liste 47], mais il est plus fort que pour les oxydes proprement dits [liste 60]. Quant à la concentration, elle est à peu près fonction linéaire de Δ. — La mixtion produit une chute de temp. remarquablement grande, comme la dilatation.

OPÉRER SUR : *ox. M. chloré* (*59,5*) et alc. P̄ (82,45), all. (96,9); *chlorméthylal* (*95*) et alc. É (78,3), P̄ (82,45), B. 3. (82,55), all. (96,9), P (97,2), B. 2. (99,6), di. M. É. carb. (102,0), B̄ (108), B (116,9); *ox. M. dichloré* (*105*) et alc. P̄ (82,45), all. (96,9), P (97,2), di. M. É. carb. (102), B̄ (108,0), B (116,9); *épichlorh. α* (*116,4*) et alc. B. 3. (82,55), M. P. carb. (112,5), croton. (117,5), hexyl. 2. (136), R. pent. (140,5); *ox. M. tétrachloré s.* (*130*) et alc. B (116,9), Ā (131,8), R. pentanol (140,5); *épichlorh. β* (*133*) et alc. B. (116,9); Ā (131,8), R. pentanol (140,5), isohexyl. 1. (152), R. hexanol (160,65), *épibromh.* (*139∽*) et alc. Ā (131,8), R. pentanol (140,5), R. hexanol (160,65); *acétal chloré* (*156,8*) et R. pentanol (140,5), isohexyl. 1. (152), furfurolique (169,8); *acétal dichloré* (*183,5*) et alc. furfur. (169,8), pinacone (171,5), octyl. 2. (178,5). R. heptanol (185), glycol (197,4), linalool (199); *acétal trichloré* (*197*) et alc. octyl. 2. (178,5), propylène glycol ord. (188,5), glycol (197,4), alc. fenchyl. (201,2), φ. É. 2. (204), benzyl. (205,5), toluyl. *o.* (210).

51. Alcools et Dérivés halogénés-Phénols.

Alc. octyl. 2. (*178,7*) et *o.* chlorphénol (175,5). — Pas azéotropisme. Essai sommaire. LECAT. [497]

OPÉRER SUR : *pinacone* (*171,5*) et *o.* chlorph. (175,5); *glycol* (*197,4*) et *o.* bromph. (194,5); *toluyl. o.* (*210*) ou *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*) et *m.* chlorph. (214); *terpinéol* (*219,5*) et *p.* chlorph. (217).

REMARQUE. — Les alcools donnant l'az. de 1re espèce avec les dérivés halogénés [liste **47**], de 2e espèce avec les phénols [liste **308**], on peut prévoir que, dans les systèmes en question ici, les deux tendances venant en déduction l'une de l'autre, l'az. y sera très rare.

52. Alcools et Dérivés nitrés.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Nitrométhane (M 61; δ 1,163; *E 101,2*). (LECAT.)

Alc. É (δ 80625). . .	78,3	Pas azéotropisme. Assez net.*				5 : 1,8∽	*Ut. 2 g., 5 nitr. Ref. >.	[498]
P̄ (δ 80120; θ 234,6)	82,45	*81,8	Non dosé. *Peu net			7 : 2,2	*Ut. 1 g., 4 n. Ref. >.	[499]
All. (δ 8692; M 58).	96,95	*89	**40	39∽	9710 (dil.!)	10,5	*Net. **Approx. succ. L.	[500]
P (δ 81925; θ 263,7)	97,2	*89,15	**44	44	† 9547	◆ 11,6	*Très net. **Dos. par l'eau est	
(M 60; π 53)	impossib. Tracé arc courbe densité. †Gr. dil.! ◆40 % : 10°8; 50 % : 13°. LECAT.							[501]
Di. M. É. carbinol.	102,0	<92*	<55	<64	—	55 : 10	*Défaut de di., ut. 4 g., 5.	[502]
Alc. B̄ (δ 81698) . .	108,0	*94,7	66	70∽	1,125 dil.!	9∽	*Assez net. Ut. 6g., 6 nitro.	[503]

Nitroéthane (M 75; δ 1,071∽; *E 114,5*). (LECAT.)

Alc. P (θ 263,7; π 53)	97,2	*96,7	Non dosé.			3 : 1,2∽	*Ut. 1 g. 5 nitr. Ref. >.	[504]
B̄ (θ 265; π 48,27) .	108,0	*102,5	36∽	36∽	—	35 : 9∽	*Assez net. Ut. 2 g., 4 n.	[505]

Nitrobenzène (M 123; δ 1,2229; F 5,65; *E 210,85*).

Alc. É (δ 80625). . .	(78,3)	Voir :					RAOULT [*466*, p. 345].	[506]
Linalool (M 154,2) .	199∽	*Pas azéotropisme.				5 : 0,6∽	*Assez net. Ut. 19 g. l. L.	[507]
Benzyl. (M 108) . .	205,5	*204,3	**42	39	† 1,1160	†† 4	*Très net! **Dosé par l'eau, par	
approximations successives, et en transformant le nitrob. en aniline. †Dilat.! ††50 : 4°6. LECAT.								[508]
Bornéol (M 154) . .	211,8	*207,75	54	60∽	*Très net! Mélange solide à temp. ordin. L.			[509]
Menthol (M 156). .	212∽	*207,9	55∽	60∽	*Assez net. — Mél. solide à temp. ord. L.			[510]
Terpinéol α (M 154).	219,5	Az. douteux. Visiblement, voisinage limite. Ut. 5 gr. t. Ref. en >. L.						[511]

Nitrotoluène m. (M 137; F 16; *E 231*).

Géraniol (δ 8965) .	229,5	*227,5	65∽	67∽	1,520∽	70 : 3∽	*Assez net. LECAT.	[512]

CONCLUSIONS. — Le plus grand écart constaté dans ces 11 cas d'az. est 9°5, et il semble que ce soit à peu près le maximé. Les termes de la série aromatique, peu volatils, donnent, toutes choses égales d'ailleurs, de plus petits écarts; avec le nitrob., par exemple, le maximé est 3°5. Quant à ∇, il atteint une



bonne vingtaine de degrés pour les premiers termes nitrés de la série grasse, une dizaine de degrés au plus pour les dérivés nitrés aromatiques.— La mixtion absorbe beaucoup de chaleur : pour le système [*501*], la chute de temp. dépasse 13°; en même temps il y a dilatation, qui, elle aussi, est très grande.

OPÉRER SUR : *nitrométhane* (*101,2*) et alc. B (116,9), croton. (117,5); *nitroéthane* (*114,5*) et di. M. É. carb. (102,0), M. P. carb. (112,5), alc. B (116,9), croton. (117,5); *nitropropanes* : β (*118.5*∽) et M. P. carb. (112,5), alc. B (116,9), croton. (117,5), $\bar{A}$ (131,8); — α (*131*) et alc. croton. (117,5), $\bar{A}$ (131,8), hexyl. 2. (136), R. pentanol (140,5); nitrob. (*210,85*) et alc. fenchyl. (201,2), φ.É. 2. (204), toluyl. *o.*, *m.*, *p.*, (210 ; 216 ; 217), *nitrotoluènes* : *o.* (*222,3*) et alc. toluyl. *m.*, *p.* (216; 217), terpinéol α (219,5), citronellol (223), tolylcarb. *o.* (223,5); — *m.* (*231*) ou *p.* (*238*∽) et alc. φ, P (235).

53. Alcools et Dérivés nitrés-Phénols.

OPÉRER SUR : *propylène-glycol ord.* (*188,5*) ou *glycol* (*197,4*) et *m.* nitrophénol (194); *alc. toluyl. o.* (*210*) ou *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*∽) et —*o.* nitroph. (214).

REMARQUE. — Analogue à celle de la liste **51**.

54. Alcools et Dérivés sulfurés.

Merc. É (M 62; δ 857; θ 228; F — 144,5; *E 36,2*) (L.).

Alc. M (θ 240). . . . | 64,7 | Pas azéotropisme. Très net. Déterminer les effets de la mixtion. LECAT. [513]

Sulfure carbone (M 76; δ 1,2928; θ 273,5; F — 111,6; *E 46,2*).

Alc. M (π 78,63) . . | 64,5—65 | 37—38 | Ensuite 2 couches dans le distillat : RYLAND [*535/8*]. E_s : 45,5—46°.
(δ 81015) | | 37,5 | 7 de s. pʳ 1 d'alc. | GOLODETZ, *al.* [*199*].
(θ 240) | **64,7** | ***37,65** | ****86** | **72** | **1,217** | **†3,4** | *Très net! **Dosage par ap-
(F — 97,1) proximations successives par démixtion à l'aide d'eau et en traçant un arc de la courbe de densité. Hétérogène à temp. ordinaire. LECAT. [*514*]

É (δ 80625) . . . . . | Voir déjà : | MAGNUS [*353*], WANKLYN [*l.c.*]
(M 46) | 78 | 43—44 | 91 | (86) | BERTHELOT [*27*, *31*, p. 385/90; *32*, pp. 296/7]. E_s : 48.
(θ 243,1) | Points des isobares de 725 et de 760 mm. ALLUARD [*3/8*; partic. *4*, p. 248/50].
(π 62,97) | A 19° : ⌈ 80 | 70 | — | *62,3 : 5,9 | †Dilatation : 1 %₀7. BUSSY, *al.*
(F — 114,15) [*60*, p. 684; *61*, *62*, *p. 9/16, †p. 21/3]. Volumes égaux, dilatation : 0,73 %₀. GUTHRIE [*205*, pp. 502/5]. Cf. TIMOFEÉV. — Voir ensuite : LINNEMANN [*349*], BROWN [*49*; *50*, p. 529].
77,5-78 | 41,5-42,5 | 91 (vér.) | (86) | Sous 755 mm. | RYLAND [*535/8*]. E_s : 45,5-46°.
Voir ensuite : | KUENEN [*297*], MARILLER [*384*].
78,3 | ***42,4** | ****91** | **86** | **1,235** | **1,7** | *Très net.! ** Dosé par arc de la courbe de densité. — *Remarque :* Les courbes (***p***, ***t***) des constituants se rencontrent [cf. n° **20**, texte]. LECAT. [*515*]

$\bar{P}$ (δ 80120; F—85,8) | 81—82 | 43,5—44,5 | 91 | (89) | | RYLAND [*535/8*]. E_s : 45,5-46°.
(θ 234,6; π 53,1) | **82,45** | ***44,6** | **92** | **90** | **1,240** | **1,5** | *Très net. LECAT. [*516*]

B. 3. (M 74; θ 235) . | **82,55** | ***45,3** | **94∽** | **94∽** | Phén. mixtion? | *Assez net. Ut. 5 g. alc. L. [*517*]

Allyl. (M 58; θ 272). | 96,95 | Pas azéotropisme. Très net! | 95 : 0,9∽ | LECAT. [518]

P (M 60; θ 263,7) . . | 97,2 | Pas azéotropisme. Très net! L. | 95 : 0,8∽ | *N.B.* - T.C.D. : -52° [*297*]. [519]

B*n*. (T.C.D. : — 80) . | 116,9 | Pas azéotropisme. — Voir : | KUENEN [*297*]. [520]

Merc. P (M 76; *E 67,5*) (L.).

M (M 32; θ 240) . . | **64,7** | **63∽** | Non dosé. Opération sommaire (odeur !). LECAT. [*521*]

Sulfure d'allyle (M 114; *E 138,7∽*) (L.).

Alc. A (δ 826; θ 306,6) | 131,8 | Az. douteux. Ut. 10 gr. s. 138,5-139,8 | 10 : 1,5∽ | *Refaire. LECAT. [522]

CONCLUSIONS. — CS^2, qui est associé dans une certaine mesure, est az. avec les alcools dont la temp. d'ébullition dépasse 46°2 de plus de 36-37°. Le plus grand écart atteint 8°5. A la mixtion, on constate une chute de temp. atteignant 6° ∽ et la dilatation est considérable. Il semble que, comme ailleurs [listes nᵒˢ 190, 262/3], les mercaptans soient moins aptes à l'az. que les sulfures, mais les données sont insuffisantes à ce sujet.

OPÉRER SUR : *alc. M* (*64,7*) et s. M, É. (66,9); *É* (*78,3*) et merc. P (67,5), thiophène (84); *$\bar{P}$* (*82,45*) ou *B. 3.* (*82,55*) et thiophène (84), merc. $\bar{B}$ (88), s. É (92,3); all. (96,95) ou *P* (*97,2*) et s. E (92,3), s. M, P. (93,5); *B* (*116,9*) ou *croton.* (*117,5*) et merc. $\bar{A}$ (120); *hexyl. 2. n.* (*136*) et s. all. (138,7∽); *furfur.* (*169,8*) ou *pinacone* (*171,5*) et thiophénol (170), s. $\bar{B}$ (171); *R. heptanol* (*185*) et tétra M. thiophène (183), S. M, φ (187,5); *glycol* (*197,4*) et benzylmerc. (194,5); *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*) et s. Ä (213∽); *terpinéol α* (*219,5*) et thionaphtène (221).



55. Alcools et Eau.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Alc. M (M 32; ♭ 81015; θ 240; π 78,63; F — 97,1; *E 64,7*).

Pas azéotropisme : Dupré [*151 = 152*], Duclaux [*132*, pp. 310/5]. — L'isotherme, en fonction de μ, est ∽ rectiligne, mais a une inflexion : Konoválov [*271, 273*]. — Tv. et point d'ébull. pour diverses conc.; formule : Jöhnsson [*240*]. — Voir ensuite : Tammann [*616*], Haywood [*217*], Sorel [*603*]. Déviation de l'isobare : Young [*704*, p. 74]. — Mixtion. Volumes égaux, contraction 2,98 % : Guthrie [*205*]. Contraction pour 12 conc. : Young [*716*, p. 735]. Moléc. à moléc., élévation de temp. : 7°85; max. : 8°5 : Young [*716*, p. 738; cf. *712*]. Cf. Bose [*42*, p. 470/1]. — La densité a un maximé; courbe : Crossley. — Isobares de 700, 760, 800 mm., tracées d'une manière précise : Dorosevskij, *al.* [*118 = 120*]. — Conc. des 2 phases; tv. à 39°9 et à 59°44 et tv. partielles pour resp. 12 et 10 conc. (déterminées par la densité) : Vrevskij [*649, 653*, pp. 14/5]. — Courbes de la conc. de la vapeur en fonction de celle du liq. L'élévation de la temp. fait croître dans la vapeur la conc. en eau : Vrevskij [*654*, p. 552]. — Chaleur de vaporisation : Vrevskij [*654*, pp. 560/3]. Relation entre la chaleur de mixtion, la conc. et la tv. : Vrevskij [*654*, p. 577 s.]. — Vérification de l'équ. de Duhem-Margules, d'après les données de Konoválov; calcul de la conc. de la vap. à 60° : Margules [*370*]; cf. Vrevskij [*654*, pp. 581/3]. Voir enfin : Petersen [*437*]; Bose [*43a*, p. 954]; Bergström [*26*], Mariller [*384*].

Remarque. — Les propriétés des constituants se ressemblent trop, eu égard à la grande valeur de Δ, pour que l'az. ait lieu. D'après ce qui se passe pour les termes suivants, la temp. az. devrait, comme l'indique Young [*712*], être supérieure (légèrement) à 64°7. — Notons aussi que le F de l'alc. M est plus élevé que celui de l'alc. É; le premier terme constitue donc, comme souvent, dans la série, une sorte d'exception. Quand on passe aux termes suivants, l'isoth. voit sa courbure s'accentuer rapidement. **[523]**

Alc. É (M 46; ♭ 80625; θ 243,1; π 62,97; F — 114,15; *E 78,3*).

Magnus [*353*]. Tv. et conc. : Plücker [*455/7*]. — Pas de relation simple entre elles : Dronke [*126*, pp. 20/32]. — L'enrichissement en alc. par distillation fractionnée est insignifiant et les constituants sont inséparables par cette voie : Berthelot [*27*; *29/34*; *31*, p. 384; *32*, p. 295]. — Isobares de 735 et de 760 mm : Alluard [*3/8*, partic. *4*, pp. 250/4]. — Wüllner [*696/7*]. — Mendeleév [*397*]. — Duclaux [*132*, pp. 315/8]. — ε 77,4—78,0 : Dittmar, *al.* [*109/10*]. — L'alcool contenant un peu d'eau a une tv. légèrement > celle de l'alcool anhydre : Le Bel [*326*]. — Formule pour la tv., « toujours comprise entre celles des constituants » : Pictet [*440/1*].

Mixtion. — 46 % alc. en poids : contraction 3,57 %; élévation de temp. 8°3 : Bussy, *al.* [*60*, p. 686; *61*; *62*, pp. 10/6, 25]. Cf. [*183*, p. 490/9]. Contr. pour 12 conc.; m. à m. : 2,56 %; élév. de temp. 2°95; maximé : 6°5 : Young [*716*, p. 735; cf. *712*]; cf. Bose [*42*, p. 470, 472 s.]. — La courbe de chaleur spécifique a un maximé : Lecher (1877). Cf. Gerlach [*183*, p. 488/9; *184*; *184a*]. — La courbe de densité a un maximé : Crossley.

Isotherme de 80°. Az. : Konoválov [*271, 273*]. — Gerlach [*183*, pp. 502/18, 520/7; *184/4a*], Tammann [*616*]. — Segment d'isobare dans le voisinage de l'alcool; az. pour 4,5 d'eau dans 100 d'alcool; l'écart serait de 0°1 : Linebarger [*346*]. — Conc. az. approchée, par mesure de l'indice de réfraction : Thayer [*620*]. — Isobare; pas. az. (?) : Haywood [*217*]. — ε 78°, *174*, az. pour 4 % d'eau en poids, 2,5 % en volume : Noyes, *al.* [*425*]. — Voir ensuite : Duhem [*147*, p. 256], Rayleigh [*474*, p. 529].

| 78,3 | 78,15 | 4,43 | 10,57 | ♭ 81941 | Young, *al.* [*716*, p. 722; *719*].

Séparation de l'alcool par l'hexane *n* : Y., *al.* [*702*, p. 716]. Déviation de l'isobare : Young [*704*, p. 74]. Chaleur de vaporisation calculée par une formule qu'il établit : Masing [*391*, pp. 230/2]. — Isobares de 700, 760, 800 mm : Dorosevskij, *al.* [*118*, p. 117; *120*]. — Le rapport entre les tv. part. d'un constituant pour deux temp. quelconques est le même que le rapport entre les tv. de ce constituant à l'état de pureté aux deux mêmes temp. : Dorosevskij, *al.* [*122/3*]. — Variation de la temp. et de la conc. az.; par exemple : sous 1451 mm, 95°35 et 4 % 75; sous 760, 78°13 et 4 % 41; sous 100 mm, 34°2 et 0,54 %; sous < 70 mm, 0 %, l'alcool distillant anhydre : Wade, *al.* [*680*]. — La temp. s'élevant, la conc. de la vapeur varie dans le même sens que la conc. az. : Vrevskij [*649/50, 653*]. — Au plus basse est la temp. d'ébull., au plus grande est la conc. az. en alcool : Vrevskij [*653*, p. 28]. — 42 essais à 39°76, tv. totale et tv. part.; 29 essais à 54°81; 40 essais à 74°79 (pp. 16/28); isoth. totales et partielles (p. 18); à ces 3 temp., les conc. az. en poids et molèc. de l'alcool (conc. déterminées par la densité) sont respectivement : 97,6; 96,5; 95,7; —; 94,1; 91,5; 89,8 (p. 28) : Vrevskij [*653*]. — Courbes de la relation entre les conc. des deux phases à quelques temp., l'élévation de la temp. fait croître dans la vapeur la conc. en eau : Vrevskij [*654*, p. 552]. — Chaleur de vaporisation az. : Vrevskij [*654*, p. 566]. — Relation entre la chaleur de mixtion, la conc. et la tv. :



VREVSKIJ [*654*, pp. 577/80]. — Calcul de la conc. de la vapeur, à 80°, d'après l'équ. Duhem-Margules et les données de KONOVÁLOV : MARGULES [*370*]. — La formule de Duhem-Margules se vérifie pour les solutions contenant de 20 — 80 % alcool : VREVSKIJ [*652/3*; *654*, p. 581]. — La conc. en eau diminue avec la pression; quand les points d'ébull. des constituants se rapprochent, le fractionnement devient plus aisé : MERRIMAN [*402*]. — Voir encore : DUPRÉ, *al.* [*154*], CINTOLESI [*96*], HECHT [*220*] (conc. az. 8 % d'eau), SOREL [*600/1*; *603*] (formule), SOLOMONOV [*596/9*], BOSE [*43a*, p. 954], HIRSCH [*221*], FOOTE, *al.* [*168*], WORLEY [*692*], EVANS [*159*] (isobare). — $\lambda_1 = 1,3$; $\lambda_2 = 2,45$. LECAT. [524]

Alc. $\bar{P}$ (M 60; δ 80120; θ 234,6; π 53,1; F — 85,8; *E 82,55*).

Voir ERLENMEYER [*158*]. — La courbe de chaleur spécifique présente un maximé : LECHER (1877). — Il y aurait 3 hydrates : *a*) 3 mol. alcool + 2 mol. eau (16,7 % eau) ε : 78-80° sous 738 mm.; *b*) 2 + 1 (13 % eau) ε : 80° s. 738; *c*) 3 + 1 (9 % eau) ε : 81° s. 738; densités : LINNEMANN [*349*]. — La conc. changeant avec la temp. (ou la pression), il n'y a pas d'hydrate : THORPE [*623*]. — Voir ensuite : HAYWOOD [*217*], SOREL [*603*].

(La conc. indiquée	81—82	*78,5-79,5	11	(8)	*Sous 768 mm.	RYLAND [*535/8*].
est celle de l'eau)	**82,44**	**80,37**	**12,10**	**31,46**	**83361** | —	YOUNG, *al.* [*716*, p. 726].

Contraction pour 12 conc. : YOUNG, *al.* [*716*, p. 735]. — Vérification de la règle point-milieu : Y. [*718*]. — Isobares de 700, 760, 800 mm. : DOROŠEVSKIJ, *al.* [*119*]. — $\lambda_1 = 4,22$; $\lambda_2 = 6,67$. LECAT. [525]

Alc. B. 3. (M 74; δ_4^{20} : 78553; θ 235; F 25,53; *E 82,55*).

(La conc. indiquée	84	80	2 mol. alc. pr 1 d'eau		8276	BUTLEROV [*63*; *65*, pp. 284/5.] Cf. HAYWOOD [*217*].
est celle de l'eau)	**82,55**	**79,91**	**11,76**	**35,41**	**83043**	† | YOUNG, *al.* [*716*, *719*].

† Mixtion, 40 % mol. eau, chute de temp. 1°05; maximé 4°. | YOUNG, *al.* [*716*, p. 738].

Mol. à mol., contraction 1,6 %; densité pour diverses conc. | YOUNG, *al.* [*717*, *719*].

La meilleure séparation des constituants du système : par distillation en présence de benzène (voir syst. ternaires); d'où alcool B. 3. plus pur encore que par cristallisation. YOUNG [*l. c.*].

| — | 79,96 | 10∽ | (31∽) | — Isobares de 700, 760, 800 mm. Le rapport entre les temp. d'ébull. sous deux pressions quelconques est le même que pour l'alc. $\bar{P}$: DOROŠEVSKIJ, *al.* [*119*]. — $\lambda_1 = 4,76$; $\lambda_2 = 8,18$. LECAT. [526]

Alc. allyl. (M 58; δ 8692; θ 272; *E 96,95*).

(La concentration	96—97	88					DITTMAR, *al.* [*109/10*].
indiquée	—	—	$C^3H^6O + H^2O$ ∽				KONOVÁLOV [*279*, p. 1537; *280*].
est celle de	**96,95**	***88,2**	**†27,3**	**54,5**	**901**	**1,1**	*Très net. LECAT (1909) (1).
l'eau).	»	**88,0**	**†28**	**(55,7)**	◆	—	WALLACE, *al.* [*680a*, *c*] (1912).

† Dosage par Br, par courbe de densité [*680c*, p. 1180] et par la méthode du point-milieu. — ◆ Courbe de la contraction; max. 2,54 % pour 39 % alc. [*680c*, p. 1181]. [527]

Alc. P (M 60; δ 81923; θ 263,7; π 53; *E 97,2*).

Il y aurait l'hydrate $C^3H^7OH + H^2O$, bien que CO^3K^2 lui enlève de l'eau : CHANCEL [*88*, p. 662; *89*, *90*]. — Pas d'h. : PIERRE, *al.* [*448*, *450*]. — DUCLAUX [*132*, p. 318] décrit le mélange az. comme hydrate. — L'isotherme de 80° a son maximé pour 25 % d'eau; elle n'a d'inflexion que si l'on prend les conc. moléc. Pas d'hydrate, la conc. az. en eau augmentant quand la pression diminue; à 85° — 85°5, il y a 23 % d'eau : KONOVÁLOV [*271*, *278*, *281*; cf. *279*, *282*]. — Voir ensuite : GERLACH [*182*], GERBER [*181*]. — Vérification de la formule de Planck [n° **33**, texte, p. 37] pour les solutions diluées, WINKELMANN [*601*]. — Isobare : HAYWOOD [*217*].

(La conc. indiquée est	95,7	87—87,5	28	(56)	Sous 770 mm.	RYLAND [*535/8*].
celle de l'eau)	—	87,5	28,54	(57,1)	Sous 738 mm.	
	92,2	87,75	*28,05	(56)	88015	*Par densité de vapeur. RAMSAY, *al.* [*463*].

Voir ensuite : KUENEN, *al.* [*302*, p. 111], SOREL [*603*].

| **97,19** | **87,72** | ***28,31** | **56,83** | **†88003** | ****1,2** | *La conc. en eau augm. quand la pression diminue : YOUNG, *al.* [*716*, p. 723; *719*]. — † Contraction pour 12 conc.; az. : 1,9 %; mol. à mol. : 1,42 % : YOUNG, *al.* [*716*, p. 735; cf. *712*]. — Déviation de l'isobare : Y. [*704*, p. 74]. — **YOUNG [*705*, p. 81] cf. ce système à [CH^3OH, CCl^4]. — Chute de temp. pour 40 % moléc. d'eau : 1°15; minimée — 4°0 : YOUNG, *al.* [*716*, p. 738; cf. *712*]. C'est la 1re fois que furent déterminées les variations de volume et

(1) Nous sommes en mesure de prouver que nous possédions ce résultat *dès 1909*. Voir *Appendice*, note (1).



de temp. par mixtion pour la conc. az. — Vérif. règle point-milieu : Y. [*718*]. — Temp. à la mixtion : Bose (É. et M.) [*42*, pp. 470, 473]. — Isobares pour 700, 760, 800 mm. : Doroševskij, *al.* [*118*=*120*; *cf.* *124*]. — La courbe de chaleur spécifique a un maximé : Lecher (1877). — La courbe de densité a un maximé : Crossley. — Il n'y a pas de T.C.V. minimée : Kuenen, *al.* [*302*, pp. 117/21].

	—	87,5	23	(50)	—	—	Mariller [*384*].

Table d'indices de réfraction, en fonction de la conc. : Vrevskij [*653*, p. 20]. — Pour tension vapeur totale et part. : 6 essais à 30°35, 10 à 49°92, 10 à 65°94, 10 à 79°80 : Vrevskij [*653*, Table pp. 21/2; courbes p. 23]. — La conc. az. en eau augmente la pression diminuant (contraire des deux premiers termes de la série) [cf. n° **30**, texte, p. 33] :

(Concentration en eau)	—	79,80	28,6	57,2	Vrevskij [*649.52*; *653*, p. 29; *654*, p. 552].
	—	65,94	29,5	58,3	
	—	49,92	30,2	59,1	
	—	30,35	31,8	60,8	

Courbes de la relation entre les conc. des deux phases pour qqs. temp. : Vrevskij [*654*, p. 552]. — Chaleur de vaporisation az. [*id.*, p. 352]; ch. de v. calculée d'après une formule démontrée : Masing [*391*, p. 232]. — Relation entre la chaleur de mixtion, la conc. et la tv. : Vrevskij [*654*, p. 577/80]. — Vérification équ. Duhem-Margules [*654*, p. 584]. — $\lambda_1 = 10,3$; $\lambda_2 = 11,1$. Lecat. **[528]**

[illegible] *Alc. B. 2.* (M 74; ẟ 830; T. C. D. S. 115; *E 99,6*).

La courbe de saturation serait fermée : Alexeëv (1886), Rothmund (1896). — Az. prévu : Timmermans [*624*].

(Conc. en eau). . .	**99,6**	*88,5	**32∽**	**66∽**	—	**1,5∽**	*Ut. 7 gr. alc. Lecat. **[529]**

[illegible] *Di. M. É. carbinol* (M 88; ẟ 8269; F — 12; *E 102,0*). (Lecat.)

(Conc. en eau). . .	**102,0**	*87∽	**30∽**	**65∽**	*Utilisé 14 gr. de di. M. É. carbinol. Ref. L. **[530]**

Alc. B̄ (M 74; ẟ 81698; θ 265; π 48,27; T. C. D. 133; *E 108,0*).

Voir déjà : Pierre, *al.* [*447*, pp. 600/1; *449*]; Duclaux [*132*, p. 319]. — S'il n'y avait pas du tout miscibilité, ε serait 85,7 et il y aurait 25,5 % d'eau : Konovàlov [*271*, *273*].

(Concentration	105,3-106,3	89 — 90	Après la constance de la temp., deux couches, Ryland [*535/8*].
en	108,06	89,92	33,20 | 67,14 | Deux couch. Young, *al.* [*716*, p. 733; cf. *719*; *712*, p. 92].
eau)	—	90,5	5 d'alcool pour 1 d'eau. Mariller [*384*].

Mixtion, 40 % moléc. d'eau, chute de temp. : 3°15; minimée — 1° : Young, *al.* [*716*, p. 738]. — Tv. : É et M. Bose [*42*, p. 479]. — Relation entre la tv. et la chaleur de mixtion; Table et isotherme : É. Bose, *al.* [*43a*]. — *N. B.* — A 18°, il y a 1 d'alcool soluble dans 10,5 d'eau; la solubilité diminue la temp. s'élevant, et est minimée vers 52°. **[531]**

Alc. B. n. (M 74; ẟ 8242; θ 287,1; π 48,27; *E 116,9*).

116,9	*92,25 Hé	**37∽**	71∽	*N. B.* — $\lambda_1 = 18,8$	*Très net. Lecat. (1909).

Mlle Van Risseghem nous communique (1916) qu'elle a, incidemment, constaté (1914) 92°3. **[532]**

Alc. Ā (M 88; ẟ 826; θ 306,6; F — 134; *E 131,8*).

N. B. — Cet alcool [illegible] se rencontre dans le commerce, mélangé à 15 %∽ (50 % pour l'alcool provenant des mélasses) d'alcool actif [illegible].

Voir déjà : *Alluard* [*3/8*; *4*, pp. 243/5], Pierre, *al.* [*447*, *449*], Howard [*229*] (ε < 100), Duclaux [*132*, p. 320], Konovàlov [*271*, *273*].

(Concentration en eau).	**132,06**	**95,15 Hé**	**49,6**	**82,79**	Vérifié règle pt-milieu. Young, *al.* [*716*, *718/9*].
	*131,8	**94,9 Hé	49,3	82,3	Phénom. mixtion? |*Nous avons utilisé un alcool

qui était probablement moins pur que celui de Young. **Net. Lecat.

L'isotherme est du type 12 (n° **40**, texte), ayant deux inflexions, un maximé et un minimé. Marshall [*387*, p. 1385]. — Remarque. — L'alc. Ā est soluble dans ∽ 39 parties d'eau. A temp. ordin., la conc. d'une substance dans une couche est ∽ égale à la conc. de l'autre subst. dans l'autre couche. **[533]**

Cyclohexanol (M 100; F 22,5; $ẟ_4^{25}$: 937; *E 160,65*).

Hé 97°8∽. Eau 80 % ∽. — Remarque. — Le cyclohexanol est un peu soluble dans l'eau ... Cette propriété a été appliquée par nous pour l'extraire de nombreux mélanges où il entre à côté de substances insolubles dans l'eau. Souvent même, on peut ainsi doser ∽. Quand on chauffe une solution aqueuse pauvre en cy., le mélange pseudo-az. passe en tête, vers 98°; on sépare la couche la plus riche en cy., que l'on dessèche sur CO^3K^2; l'autre couche peut être redistillée, etc. Dans certains cas, le cy. ainsi obtenu est impur. — Lecat. **[534]**



Alc. octyl. 2. (M 130; δ 84∽; F — 19,7; *E 178,7*).

Voir Duclaux [*132*, p. 321]. — Hé. 98°; 73 % d'eau : Mariller [*384*]. — A vérifier! [535]
Glycol (*197,4*). — Pas azéotropisme. Très net. Lecat. [536]
Linalool (*199*). — Hé 99,7∽. Non dosé. Lecat. [537]
Benzylique (*205,5*). — Hé 99,8∽. Non dosé. Lecat. [538]
Glycérine.— Isoth. nég. (conc. moléc.). Pas az. δ. Gerlach [*182*; *183*, p. 528; *184/a*], Drücker, *al.* [*129*]. [539]

Conclusions. — Tous les alcools traités donnent des mélanges az. ou pseudo-az. avec l'eau, sauf l'alc. M, le glycol et la glycérine. Le même ordre a lieu pour la temp. d'ébullition des alcools, pour la différence entre elle et la temp. az., pour la conc. moléc. en eau et pour les λ. Par conséquent on ne pourrait constater ici un renversement tel que celui qui se produit pour les solutions aqueuses d'acides [liste 15]. L'écart atteint 9°5 avec l'alc. P; ce nombre peut être dépassé en cas de pseudo-az. Il est remarquable que pour l'alcool allylique la temp. az. dépasse de 0,5°∽ celle qui a lieu dans le cas de l'alc. P, alors que, dans tous les autres systèmes où entrent ces alcools, ce nombre est négatif et vaut —0,3°∽. La concentration en poids (et non la conc. moléc.) est donnée d'une manière satisfaisante par une fonction linéaire. Phénomène intéressant, la mixtion donne lieu, non à une dilatation, comme on s'y attendrait [voir les autres listes], mais à une contraction souvent même très considérable. Quant à la variation de temp., elle est, suivant la conc., positive ou négative (ce qui est une seconde anomalie), mais pour les proportions az. il y a toujours chute de temp., la mixtion absorbant de la chaleur.

Opérer sur : M.P. carb. (112,5), alc. croton. (117,5), hexyl. 2. *n.* (136), R. pentanol (140,5), M.É.P. carb. (142∽), isohexyl. 1. (152), furfurolique (169,8), pinacone (171,5).

56. Alcools et Éthers sels.

N. B. — Nos dosages sont effectués ici par approximations successives ou par saponification de l'éther sel. — Règle du point-milieu. — Dans quelques cas, les deux constituants réagissent, mais toujours assez lentement, vers un certain équilibre. Nous ne signalons l'action chimique que quand elle est sensible (en l'absence de catalyseur).

Alc. M (M 32; δ 81015; θ 240; π 78,63; F — 97,1; *E 64,7*).

Form. M (θ 214) . .	31,9	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 4	Lecat.	[540]
Form. É (θ 235,3) .	**54,15**	***50,95**	**†16**	**30,5**	****9275**	**2,9**	*Très net, malgré la formation	
(δ 94802; M 74,1)	d'un peu de form. M, passant en tête. † Approx. success. **Contraction(?). (L.)							[*541*]
Acét. M (π 46,29). .	55,5-56,5	53,5-54,5	18	33,7	Ryland [*535/8*]. Cf. Holley [*222*, p. 457].			
(δ 95932; M 74)	**57,0**	***54,0**	**19**	**35**	**9339**	**3**	*Net. Lecat.	[*542*]
Bor. M (δ 940) . . .	**65**	***59**	**67∽**	**87∽**	**855**	**4,5**	*Assez net. Lecat.	[*543*]
Acét. É (F — 83,4) .	75,5-76,5	61,7-62,5	s. 757	Ryland [*535/8*]. — Chaleur de mixtion : Timofeëv. [*625*].				
(δ 92436; π 38,0)	**77,05**	***62,3**	**80**	**91,7∽**	**836**	**3,5**	*Ass. net. Lente act. ch. L.	[*544*]
Prop. M (δ 9387). .	**79,7**	**63,4**	Ut. 10 gr. prop. Ref. en >.			**80 : 3**	Lecat.	[*545*]
Form. P (δ 92868) .	**80,8**	***63,7**	**93∽**	**97∽**	—	**90 : 2,5**	*Peu net. Ut. f. impur. L.	[*546*]
Isobut. M (δ 91131) .	92,3	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 1∽	Lecat.	[547]

Alc. É (M 46; δ 80625; θ 243,1; π 62,97; F — 114,15; *E 78,3*).

Form. É (π 59,25) . .	54,15	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 1,1	Lecat.	[548]
Acét. M (π 46,29) . .	57,0	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,9	Lecat.	[549]
Acét. É (δ 92436). .	75,5-76,5	71/2 s. 765	31	(46,2)	—	Timof.	Ryland [*535/8*]. *E*(alc): 77,5-78.	
(θ 250,1)	—	71,8	30,6	(45,8)	8682 (dilat.)		Wade [*674·5*].	
(π 38,0)	S. 100 mm.	23,72	16,97	(28)	La conc. en alcool			
(F — 83,4)	» 760	71,81	?30,98	(46,2)	augm. avec la press.		Merriman [*404*, p. 1801].	
(M 88)	» 1500	91,86	39,07	(54,8)	(dosage par densité pour 10 pressions).			
	77,05	***71,8**	****30,8**	**46,0**	**8705**	**5**	*Très net! **Par δ (arc).	

N. B. — Les courbes (*p*, *t*) des const. se rencontrent sous 948 mm; *E* : 84°. [*402*, p. 635; *404*]. [*550*]

Prop. M (θ 257,4) .	**79,7**	***73,2**	**52**	**67,5**	**863**	**6**	*Très net. Lecat.	[*551*]
Form. P (M 88) . .	**80,8**	***73,5**	**57∽**	**72∽**	**845**		*Assez net. Lente action chim. L.	[*552*]
Carb. M (M 90) . .	**90,5**	***75,7**	**85∽**	**91∽**	—	**3∽**	*Assez net. Lente act. L.	[*553*]
Isobut. M (δ 9113) .	**92,3**	**77,5∽**	Non dosé. Peu net. Refaire. Lecat.					[*554*]
Form. B̄ (θ 278,2) . .	98,3∽	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 1	Lecat.	[555]
Benzoate É	(213)	Voir Raoult [*466*, pp. 334, 338, 345].						[555*a*]

Alc. P̄ (M 60; δ 8012; θ 234,6; π 53,1; F — 85,8; *E 82,45*).

Acét. É (δ 92436). .	75,5-76,5	74,5 s. 770	26∽	(34∽)			Ryland [*535/8*]. *E* (alc.) : 81/2.	
(M 88; F — 83,4)	77,05	*74,8	23	30,5	882	—	*Assez net. Lecat.	[556]
Prop. M (δ 9387). .	79,7	*77	28	36,5	909	2,8	*Assez net. Lecat.	[557]
Form. P (δ 92868) .	80,8	*77,5	Non dosé. *Ut. 10 gr. alc. Ref. en >. Lecat.					[558]

Alc. B. 3. (M 74; θ 235; F 25,53; *E 82,55*) (L.).

Acét. E (π 38,0) . .	77,05	*75,2	25	28,4	Phén. de mixt.?		*Assez net. Lecat.	[559]
Form. P (π 40,06) .	80,8	77,8∽	Utilisé 7 gr. d'alc. B. 3. Refaire en plus grand. L.					[560]

Alc. allyl. (M 58; δ 8692; θ 272; *E 96,95*) (L.).

Acét. É (F — 83,4) .	77,05	Pas azéotropisme *.				10 : 2	*Très net. L.	[561]
Form. P (θ 265). . .	80,8	Pas azéotropisme. Net. Étudier phénom. de mixt.					Lecat.	[562]
Form. B̄ (δ 905) . .	98,3	*93	52∽	65∽	875	5∽	*Assez net. L.	[563]
Prop. É (δ 9124) . .	99,1	*93,2∽	54∽	67∽	—	5,6	*Net. Act. ch. lente. L.	[564]
But. M (δ 92006) . .	102,75	94∽	Non dosé. Ut. 14 gr. alc. all. Ref. en plus grand. Lecat.					[565]

Alcool P (M 60; δ 81925; θ 263,7; π 53; *E 97,2*).

Acét. É (M 88). . . .	75,5-7,6	Pas azéotropisme.					Ryland [*535/8*].	
(θ 250,1; π 38,0) .	77,05	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 1*	Lecat. *Cf. Timof.	[566]
Carb. M (M 90). . .	90,5	*88,2	22	30	—	3,5	*As. net. Act. ch. lente. L.	[567]
Isobut. M (δ 9143).	92,3	*89,5	25	36	Phén. de mixtion?		*Asset net. Lecat.	[568]
Form. B̄ (δ 905) . .	98,3	93∽	50∽	—	855∽	—	Ut. 10 gr. f. Ref. >. L.	[569]
Prop. É (δ 9124) . .	99,1	*93,4	51	64	869?	5,6	*Très net. Act. ch. lente. L.	[570]
Acét. P (δ 91016). .	101,55	*94	63∽	74	—	4,8	*Assez net. Lecat.	[571]
But. M (M 102). . .	102,75	*94,2	70	80,7∽	—	4,5	*Assez net. Lecat.	[572]
Isobut. É (δ 9806). .	110,1	Azéotropisme douteux.				95 : 0,7	Lecat.	[573]
But. É (δ 9; θ 292,8)	119,9	Pas azéotropisme. Très net.					Lecat.	[574]

Alcool B. 2. (M 74; *E 99,6*). (Lecat.)

Prop. É (δ 9124) . .	99,1	*85,5	55∽	63∽	—	5,5∽	*Assez net. Ut. 7 gr. alc.	[575]
Acét. P (δ 91016). .	101,55	*96,5∽	52∽	60	—	5,2∽	*Ut. 6 gr. alc. Ref. en >.	[576]

Di. M. É. carb. (M 88; δ 8269; F — 8,4; *E 102,0*) (L.).

Prop. É (δ 9124). .	99,1	*96,5∽	27∽	33∽	Phén. de mixtion?		*Ut. 10 gr. di. Ref. >.	[577]
Acét. P (M 102) . .	101,55	*98,5∽	33∽	36,5∽	850∽	4,2	*Ut. 12 gr. di. Ref. >.	[578]
But. M (δ 92006) . .	102,75	*99∽	43∽	47∽	Phén. de mixtion!		*Ut. 7 gr. di. Ref. en >.	[579]

Alc. B̄ (M 74; δ 81698; θ 265; π 48,27; *E 108,0*).

Acét. É (π 38; F — 83)	(77,05)	Tv., point éb. p^r plus. conc.; formule Jöhnson [*239/40*]. Ch. mixt. : Timof.						[580]
Form. B̄ (δ 905). . .	98,3∽	Pas azéotropisme. Peu net.					Lecat.	[581]
Prop. É (δ 9124). . .	99,1	Pas azéotropisme. Peu net.				5 : 0,9	Lecat.	[582]
Acét. P (δ 91016). .	101,55	*100,8	10∽	12∽	895∽	1	*Peu net. L.	[583]
But. M (δ 92006) . .	102,75	*101	20∽	25∽	835∽	3,2	*Ass. net. Act. chim. lente. L.	[ ]
Isobut. É (δ 8906) .	110,1	*105,5	52	63	830∽	5	*Assez net. Id. L.	[585]
Isoval. M (M 116) .	116,3	*107,5∽	90∽	93∽	—	1,7	*Ut. 10 gr. i. M. Ref. >. L.	[586]
Acét. B̄ (δ 8921). . .	118,0*	Pas az. Peu net. Holley, *al.* [*223*, p. 1053].				60 : 1,5*	* Lecat.	[587]
But. É (δ 9; F — 93).	120,6	Pas azéotropisme Holley, *al.* [*223*, p. 1056]. *E* (alc.) : 105,5.						
(θ 292,8; π 30,24)	119,9	Pas azéotropisme. Très net!				80 : 3,5*	*66 : 4°4. Lecat.	[588]
Acét. Ā (δ 884) . . .	137,5	Pas azéotrop.* Étudier phénom. de mixtion!					*Holley, *al.* [*223*, p. 1056].	
(M 130)	138,8∽	Pas azéotropisme. Très net!				95 : 0,8	Lecat.	[589]

Alc. B. n. (M 74; δ 8242; θ 287; π 48,27; F — 79,7; *E 116,9*) (L.).

But. M (δ 92006) . .	102,75	Pas azéotropisme. Très net!				5 : 0,7∽	Action chim. lente.	[590]
Isobut. É (δ 8906) .	110,1	*108,5	20	28∽	865	2,7	*Assez net. L.	[591]
Isoval. M (δ 900) .	116,3	*113	33	43∽	845	3,9	*Net. Lecat.	[592]
Acét. B (δ 8921) . .	118,0	*113,5	44∽	56∽	—	4,8	*Assez net. L.	[593]

Alc. A (M 88; δ 826; θ 306,6; F —134; *E 131,8*) (L.).

But. É (π 30,24). . .	*« 120,6 »	Pas az. HOLLEY [*222*, p. 457]. *E* (alc.) 129,3.					. — LECAT. **E*: 119,9.	[594]
Form. Ā (δ 894) . .	123,6	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 1,2*	*Vérifié. 40 % : 3,7. L.	[595]
Carb. É (δ 1,00) . .	126,0	*125∽	15∽	—	970∽	1,5	*Ut. 20 g. c. 125,5/6,5. L.	[596]
Isoval. É (δ 8851) .	134,7	*133,5∽	55∽	—	850∽	60 : 2∽	*Peu net. Ut. 10 g. i. L.	[597]
Prop. B̄ (δ 8876) . .	136,9	*130,5	80∽	85∽	—	1,2	*Assez net. LECAT.	[598]
Acét. Ā (δ 884). . .	137,5∽	129,1	97,4	(98,2)	—	—	Isobare (par 22 points)	
(M 130)	à minimé douteux. HOLLEY [*222*, p. 456]. *E* (alc.) : 129,3.							
	138,8∽	*131,3∽	95	96,4	824	0,7	*Net. LECAT.	[599]
But. P (δ 893) . . .	143	Pas azéotropisme. Net.				95 : 0,6	LECAT.	[600]

Cyclohexanol (M 100; δ^{37}_{4} : 937; F 22,5; *E 160,65*) (L.).

Isobut. B̄ (δ 875) . .	147,5	Pas azéotrop. Net. Act. chim. lente.				10 : 0,8	LECAT.	[601]
Lact. É (δ 1,0546) .	154,5∽	*153,5∽	15∽	Act. ch. sensib.		1,2	*Ut. 15 gr. l. Ref. >. L.	[602]
But. B̄ (M 144). . .	157	*155	20∽	26,5∽	—	2,2	*Assez net. Act. ch. lente.	[603]
Prop. Ā (δ 888) . .	160,3∽	*157,7	63∽	77∽	917	3,5	*Id. Id. LECAT.	[604]
Oxal. M (M 118) . .	163,3	*155,6	**59	62,7	δ_4^{46}: 1,006	2,7	*Très net, bien qu'il y ait action	

chimique sensible (formation d'alc. M + oxal. du R. hexanol); le point d'ébull. arrive à dépasser 182°. **Dosé par approx. success. et par saponif. (méth. peu précise, l'alc. étant assez soluble dans l'eau). L. [605]

Isoval. B̄ (δ 8736). .	168,7	Pas azéotrop.? Ut. 8 gr. i. Ref. en plus grand.	LECAT.	[606]

Pinacone (M 118; *E 171,5*). (LECAT.)

Lact. P (M 132) . .	171,7	*168∽	63∽	65∽	*Ut. 10 gr. pinacone. Refaire en >. L.	[607]

Alc. octylique 2. (M 130; F—17,9; *E 178,5*).

But. Ā (M 158). . .	178,6	*176,5	38∽	Dosage grossier.	1,5	*Assez net. L.	[608]
Malon. M (δ 1,175) .	181,5	L'action chimique ne permet pas de constater nettement l'az. L.					[609]
Lact. B̄ (M 146) . .	182,15	177,3∽	Lente action chimique. Ut. 7 gr. lact. Ref. en >. L.				[610]
Oxal. É (δ 1,103) . .	185,0	Pas az. Net malgré l'action chimique, d'ailleurs assez lente. LECAT.					[611]

Glycol éthylénique (M 62; δ 1,125; F — 17; *E 197,4*). (LECAT.)

Oxal. É (F—40,6 . .	185,0	Action chim. trop rapide pour qu'on puisse constater l'azéotropisme.						[612]
Carb. B̄ (M 174). .	190,3	*187∽	20	41	—	1,8	*Opéré en petit.	[613]
Succin. M (F 18,7) .	195	Action chimique trop rapide pour qu'on puisse constater l'az. L.						[614]
Acét. φ (1,0927) . .	195,5	*191	30	48,4	—	2	*Assez net. LECAT.	[615]
Malon. É (F—50). .	198,9	Action chimique rapide.				50 : 1,4*	*Hé, à temp. ord.; 2 couches	

d'égal volume. A l'ébullition, immédiatement homogénéité. Il se forme H^2O. Le point d'ébull. atteint et dépasse 250°. Il est probable que l'eau enlevée au glycol saponifie l'éther malonique. L'acide se décompose vers 130°. Distillat homogène. Réaction intéressante à étudier. LECAT. [616]

Linalool (M 154; δ 8869; *E 199*) (L.).

Malon. É (F—50) .	198,9	*198∽	40∽	Act. ch. sensib.	1,3	*Ut. 12 gr. lin. Ref. >.	[617]
Lact. Ā (δ 9833). . .	202,4	Azéotropisme douteux. Ut. 10 gr. lactate. Refaire en >. LECAT.					[618]

Alc. benzylique (M 108; δ 1,0628; *E 205,5*).

Benz. M (δ 1,1026) .	199,55	Pas azéotropisme. Net.	10 : 0,6	LECAT.	[619]
Benz. É (δ 1,0657) .	213	Pas azéotropisme. Très net.	50 : 2,0*	*95 % : 0°4. L.	[620]
Acét. benzyl. (M 150)	216∽	Pas azéotropisme. Assez net. L.			[621]

Bornéol (M 154; *E 211,8*).

Benz. É (F—34,2) .	213	*211∽	32∽	31∽	*Ut. 20 gr. benzoate. Ref. en >. LECAT.	[622]
Succin. É (δ 1,060) .	216,5	Pas azéotropisme. Lente action chimique. L.				[623]

Géraniol (M 154; δ 8965; *E 229,5*).

Benz. P (F — 51,6).	231,2	*228	55∽	57∽	—	1	*Peu net. LECAT.	[624]

CONCLUSIONS. — Les données expérimentales, assez nombreuses (53 cas d'az.), ne sont pas très nettes. Cela tient principalement à ce que l'action chimique entre les constituants, presque toujours assez lente, n'en est pas moins souvent sensible et qu'il est difficile de reconnaître si la variation de la temp. d'ébullition est due à une conc. non az. ou bien à une réaction. — Pour l'alc. M le nombre ∇ = 18∽ et quand Δ = 0 l'écart est de 6°∽. Pour l'alc. É, ces nombres seraient *grosso modo* de 17 et 5,5; pour l'alc. P̄, 12 et 3,8;

pour l'alc. P, 14 et 4,5 ; pour l'alc. B̄, 9 et 3,2 ; pour l'alc. Ā, 8 et 2,6 ; pour les alc. octylique 2. et benzylique, 6 et 1,7. — Les données relatives à la concentration sont encore moins satisfaisantes. Elle serait de 35 % en alcool pour $\Delta = 0$ (?). — La mixtion provoque toujours une chute de temp. ; elle est d'environ 5° lorsque la conc. est 50 % ; toutefois ce chiffre peut descendre en dessous de 2° pour les substances peu volatiles.

Opérer sur : *alc. M (64,7)* et nitrite B̄ (66,5) ; *É (78,3)* et nitrites : B (66,5), — éth. (97∽), nitrate É (87) ; *P (82,45)* et nitrite B (66,5), nitrate É (87), acét. P̄ (88,6) ; *B. 3. (82,55)* et prop. M (79,7), nitrate É (87), acét. P̄ (90∽), carb. M (90,5), isobut. M (92,3) ; *all. (96,9)* et prop. M (79,7), nitrate É (87), acét. P̄ (90∽), carb. M (90∽), nitrite Ā (98∽), orthoform. M (101,5), acét. P (101,55) ; *P (97,2)* et nitrate É (87), acét. P̄ (90∽), nitrite Ā (98∽), carb. M, E (109,2∽), nitrate P (110,5) ; *B. 2. (99,6)* et carb. M (90,5), isobut. M, (92,3), form. B̄ (98,3∽), but. M (102,75), isobut. É (110,1) ; *di M. É. carb. (102,0)* et isobut. M. (92,3), form. B̄ (98,3), isobut. E (110,1) ; *B̄ (108,0)* et carb. M, E (109,2), nitrate P (110,5), isosulfocyan. M (119), bor. É (119,5) ; *M. P̄. carb. (112,5)* et acét. P (101,55) et isobut. É (110,1), nitrate P (110,5) ; *B (116,9)* et nitrate P (110,5), isosulfocyan. M (119), bor. E (119,5), croton. M α (120,7), silic. M (121), sulfite M (121,5), form. Ā (123,6) ; *croton. (117,5)* et isobut. É (110,1), acét. B̄ (118,0), but. É (119,9), silic. M (121) ; *Ā (131,8)* et acét. B (124,5), arsénite M (128,5∽), carb. M, P (130,8∽), isosulfocyan. É (132), isobut. P (134) ; *hexyl. 2. (136)*, isobut. P (134), prop. B̄ (136,9), acét. Ā (138,8∽) ; *R. pentanol (140,5)* et isoval. É (134,7), prop. B̄ (136,9), sulfocyan. É (142), but. P (143, carb. M, É (143,6), lact. M (144,8 ; *M. É. P. carb. (142∽)* et orthoacét. É (142), but. P (143), carb. M, B̄ (143,6) ; *isohexyl. 1. (152)* et lact. É (155), isoval. P (155,8) ; *R. hexanol (160,65)* et nitrate Ā (147,5), isoval. P (155,8), orthocarb. É (158,5), carb. É, B̄ (160,1), silic. É (165), arsénite É (165,5) ; *M. R. hexanols 2, 1, 4 (165,5 ; 168,5 ; 173)* et oxal. M (163,3), silic. É (165), arsénite É (165,5), carb. P (168,2), isoval. B̄ (168,7) ; *furfurolique (169,8)* ou *pinacone (171,5)* et carb. P (168,2), isoval. B̄ (168,7), lact. P (171,7), oxal. M, E (173,7) ; *octyl. 2. (178,7)* et oxal. M, É (173,3) ; *R. heptanol (185)* et malon. M (181), lact. B̄ (182,15), oxal. E (185,0), sulfate M (188,4) ; *propylène glycol ord. (188,5)* et oxal. É (185,0), sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3), fumar. M (192) ; *octyl. n. (195)* et carb. B̄ (190,3), fumar. M (192), succin. M (195), acét. φ (195,5), malon. É (198,9) ; *glycol (197,4)* et sulfate M (188,4), fumar. M (192), phosphate M (197,2), benz. M (199,55), lact. Ā (202,4), acét. benzyle (216) ; *linalool (199)* et phosphate M (197,2) ; *fenchyl. (201,2)* et mal. É (198,9), benz. M (199,55), lact. Ā (202,4), acét. benzyle (216) ; *φ. É. 2. (204)* et lact. Ā (202,4), acét. benzyle (206) ; *benzyl. (205,5)* et lact. Ā (202,4), carb. B (208) ; *bornéol (211,8)* ou *menthol (212)* et carb. B (208), silic. P (209) ; *toluyl. m. (216)* ou *p. (217)* ou *carvomenthol (218,5)* ou *terpinéol α (219,5)* et phosphate É (215), succin. É (216,5), fumar. E (218,5) ; *citronellol (224)* et fumar. É (218,5) ; *nérol (226)* ou *géraniol (229,5)* et carb. Ā (228,7∽) ; *φ. P (235)* et benz. P (231,2), benz. B̄ (242,15).

57. Alcools et Éthers sels-Phénols.

Opérer sur : carvomenthol (218,5) ou terpinéol α (219,5) ou citronellol (224) ou tolylcarbinol *o*, (223,5) et *salicylate M (223,3)* ; géraniol (229) ou alc. φ P et *salicylate É (232)*. — Remarque : *Avec les éthers sels les alcools donnent l'az. de 1re espèce ; avec les phénols, l'az. est de 2e espèce. Il serait malaisé de prévoir ce qui aura lieu ici.*

58. Alcools et Hydrocarbures (1).

Dosage par approximations successives, par démixtion à l'aide d'eau, ou quelquefois par la mesure de densités, d'indices de réfraction ou de pouvoirs rotatoires. — Règle du point-milieu.

Éthane (M 30 ; θ 32,16 ; π 48,86 ; F — 177,5 ; *E* — 93).

Alc. M (64,7). — Pas az. L'isobare de condensation prolonge au point critique une branche de la courbe de saturation : Kuenen [*297*, pp. 638/42 ; *300*, pp. 173/5 ; cf. *301*, p. 193 ; *303*]. **[625]**

É, P, P, B̄. — Pas az. Il y a T. C. D. inférieure, mais T. C. V. supér. : Kuenen [*297*, p. 637 ; *300*, pp. 176/7]. Kuenen, *al.* [*301*, pp. 196/202 ; *303*]. **[626/9]**

A (131,8). — Voir : Kuenen, *al.* [*301*, p. 202 ; *303*]. **[630]**

Propane (M 44 ; θ 97 ; π 45 ; F — 145 ; *E* — 40∽).

Alc. M (θ 240 ; M 32) | **(64,7)** | **Az. Tension v. maximée au-dessus du P. C. D.** Kuenen [*297*, pp. 642/7]. **[630a]**

Butane (*0,6*) **et alc. M (64,7).** Voir : Kuenen [*300a*]. **[630b]**

Isopropyléthylène (M 70 ; θ 191,6 ; *E* 22,5) (L.).

M (δ 81015 ; θ 240)	**64,7**	**19,5**	Assez net. Non dosé. Ut. 80 gr. isopropyléth. Lecat.	**[631]**

Isopentane (M 72 ; δ 63935 ; π 32,93 ; F — 158,05 ; *E* 27,95).

M (T. C. D. 20°)	Azéotropisme. Voir :					Kuenen [297].	
(δ 81015 ; π 78,63)	**64,7**	***24,5**	**96∽**	**91∽**	**643** / **90 : 0,8**	*Net. Lecat.	**[632]**
É (δ 80625 ; θ 345,1)	78,3	Pas az. ? Peu net. Ut. 98 gr. isop.			98 : 0,2	Ref. en >. Lecat.	**[633]**

Isoprène (M 68 ; δ 6999 ; *E* 34,8).

M (θ 240 ; M 32)	**64,7**	**29,5∽**	Non dosé. Ut. 10 gr. isoprène. Refaire en grand. Lecat.	**[634]**

---

(1) Sous l'influence d'un acide (il suffit parfois d'une trace), les hydrocarbures non-saturés s'additionnent les alcools. Parfois, mais rarement, cette action est possible, mais lente, sans catalyseur. Voir *Appendice*.



Pentane (M 72; δ 64538: θ 197,2; π 33; F — 130,8; *E 36,15*) (L.).

M (T. C. D. 19,4). .	(64,7)	Azéotropisme. Voir :					Kuenen [*297*, p. 647].	
(δ 81015; θ 240) .	**64,7**	*31	**92∽**	**87∽**	**654**	0,7	*Assez net. Lecat.	[*635*]
É (θ 243,1; π 63) . .	**78,3**	<35,5*	>96	*Défaut de pent.		95 : 0,5	; ut. 95 gr. Ref. >. L.	[*636*]
P (θ 263,7; π 53) . .	97,47	Az. douteux. Écart entre isob. d'ébull. et corde.					Young [*704*, p. 74].	[637]

Tri.M.éthylène (M 70; δ 685; F — 134,3; *E 37,15*).

M (δ 81015; θ 240) . | **64,7** | ***31,75** | †**93** | **86,5** | **693** | ****0,6** | *Très net. †Dosé par arc de δ. Vérifié. — *N. B.* : Le dosage par l'eau ne convient pas, car le triméthyléthylène est assez soluble dans la solution aqueuse de l'alcool. ** 79 % : 1°3. Lecat. [*638*]

É (θ 243,1; π 62,97). | 78,3 | *Mixtion. Pas azéotropisme avec l'« amylène ». †Isotherme a une inflexion. Guthrie [*205*, *pp. 505/6, † p. 517]. L. [639]

P̄ (82,45), B. 3. (82,55). Pas azéotropisme. Très net, malgré opérations sommaires. Lecat. [640/1]

Diméthylallène α α (M 68; δ 713∽; *E 40,8*) (L.).

Alc. M (δ 81015) . .	**64,7**	**35∽**	**90∽**	Utilisé 10 gr. di. M. allène. Lecat (1909).	[*642*]
É (θ 243,1; M 46). .	**78,3**	**39∽**		Ut. 9 gr. di. M. allène. Refaire en plus grand. L. (1909).	[*643*]

Diallyle (M 82; δ 698∽; θ 234,4; *E 60,2 ± 0,2*) (L.) (1909).

M (θ 240; M 32) . .	**64,7**	***47,05**	**77,5**	**56,5**	**716**	**2,5**	*Très net. $\lambda_1 = 14$; $\lambda_2 = 15$.	[*644*]
É (θ 243,1; π 63) . .	**78,3**	***53,5**	**87**	**79∽**	**715∽**	**85 : 1,8**	*Net. Lecat (1909).	[*645*]
P̄ (δ 80120; θ 263,7).	**82,45**	**<56***	Non dosé. *Défaut de diallyle, ut. 12 gr. Ref. en >. L.					[*646*]

Hexane n. (M 86; δ 6771; θ 234,8; π 29,76; F — 94,3; *E 68,95*).

Alc. M (T. C. D. 42,3)	64,5--65	50	Ryland [*535/8*]. — Étude des phénomènes critiques de dissolution.					
(δ 81015)	L'isobare de condensation pénètre le domaine de démixtion, mais le point az. est au							
(θ 240; π 78,63)	dehors, non loin du P. C. D. : Kuenen [*297*, p. 648]. — Isoth. de 43°8 : Sukarev [*615*,							
(F — 97,1; M 32)	pp. 98/102]. — Règle du point-milieu : Young [*718*].							
	64,7	**50,6**	†**72**	**49**	**785**	**2,6**	*Net. † Vérifié. Lecat.	[*647*]
É (δ 80625; θ 243,1)	**78,3**	**58,68**	**79**	**66,8**	**695**	***2,55**	*Proport. moléc. (65 %). Young	
(T. C. D. — 10?)	[*703/4, 712*]. — 79 % : 1°9. — $\lambda_1 = 12,3$; $\lambda_2 = 13,4$. L. — Cf. Y. [*704*, p. 74]. K. [*297*, p. 648].							[*648*]
P̄ (θ 234,6; M 60). .	**82,45**	***61**	****78**	**71∽**	**696**	**1,8**	*Net. **Vérifié. L.	[*649*]
B. 3. (θ 235; F 25,53)	**82,55**	***63,7**	**75∽**	**72∽**	Phén. de mixtion?		*Assez net. L.	[*650*]
All. (θ 272; δ 8692).	**96,95**	***65,5**	**95,5**	**93,5∽**	**683**	****0.4**	*Assez n, **40 : 2,5. L.	[*651*]
P (T. C. D. — 30∽)	**97,2**	**65,65**	***96**	***94**	**680**	**† 2,40**	† Prop. moléc. (59 %). Young	
(δ 81925; π 53)	[*703/4*]. — * Lecat (vérifié). — *N. B.* : Courbe congél. a pt. inflexion à tg. horiz.							[*652*]
B. 2. (δ 830; M 74) .	**99,6**	***67,5**	Non dosé. *Net. Ut. 2 gr. alc. Mixtion? Lecat.					[*653*]
Di. M. É. carbinol.	**102,0**	**68,5∽**	Non dosé. Ut. 5 gr. alc.			**95 : 0,3**	Ref. en >. Lecat.	[*654*]
B̄ (δ 81698)	**108,05**	**68,1∽**	***98∽**	***99∽**	***680**	**† 2,35**	Young [*703/4; 712*].	
(θ 265; π 48,3)	† Proportions moléculaires (54 %). Young [*712*]. — * Lecat.							[*655*]
B. *n.* (π 48,27) . . .	116,9	Pas azéotropisme. Net.				95 : 0,4	Ut. 2 gr. alc. L.	[656]
Ā (θ 306.6; M 88). .	132	Pas azéotropisme. Isotherme.				***1,85**	Young [*703/4*].	

*Proportions moléculaires (49 %). Young [*712*]. — *N. B.* Pas réalisé démixtion. [657]

Benzène (M 78; δ 90006; θ 288,5; π 47,89; F 5,43; *E 80.2*).

Alc. M (M 32) . . .			66,53	(45)	Isobare : Haywood [*219*, pp. 996, 999]. Cf.	
(δ 81015)	Thorpe [*622*].					
(θ 240)	64,5--65	57,5—58	61	(39)	[∽3 d'alc., 2 de b.]. *N. B.* : *E*(b.) : 79-79,5.	
(π 78,63)		40	63,2	(41,5)	Sous 400 mm.	Opère sur du b. commercial.
(F — 97,1)		25	66,8	(45,3)	Sous 223 mm.	C'est sur ce système que cet
	auteur constate incidemment l'az., d'où il conçoit l'idée de faire des recherches sur de nombreux couples de liquides. Ryland [*535/8*].					
	64,7	**58,34**	**60,45**	**38,6**	***8645** | ****3,8**	Young, *al.* [*717, 719*]. * Lecat.

**Proportions moléc. (71 %) : contraction 0,01 %. Young [*712*]. — 60 % 5 : 4°3. L. — Chaleur de mixtion : Timofeëv [*625*]. — *N. B.* : $\lambda_1 = 15,7$; $\lambda_2 = 12,3$. — Déviation de l'isobare d'ébull. Young [*704*, p. 74]. — Séparation des constituants par CS^2 et distillation du mélange ternaire : Golodetz [*195*; *198*b, p. 302 II]. — On ne peut le faire en distillant en présence d'eau (syst. ternaire pas az.), mais bien en agitant (l'alcool M étant « plus soluble » dans l'eau que dans le benzène). — Les courbes (*p, t*) des constituants se rencontrent. — Vérification de la règle point-milieu : Young [*718*]. [*658*]

É (F—114,15) . . | Voir déjà : REGNAULT [*479; 492*, p. 21; *494*], TAMMANN [*616*].
(ð 80625) | — | 68-69,8 | 66 | (53,5) | « Le b. passe d'abord (!), mais il se forme un
(θ 243,1) | mélange (az.) qui se comporte comme combinaison ». WULF [*699*].
(π 62,97) | | *66,7 | 66,5∽ | 54 | *Sous 737 mm. — Isobare. THAYER [*621*].
(M 46) | Voir ensuite : CAMERON, *al.* [*68*], CARVETH [*73*].
| | A 50° : | (75?) | 62 | LEHFELDT [*334*, pp. 48/53; cf. *336/7; 338a; 339*].
| 77,5-78 | 67/8 | 68 | 55,7 | [*N. B.* : *E* (b.) : 79/,5].
A 50/1° : 71 % [sous 421 mm.]; à 34,5—35,5 : 76,7 % [s. 241 mm.]. RYLAND [*535/8*].
Isobare : HAYWOOD [*219*]. Tv. à 50°. SPEYERS [*608*, p. 284; *609*, p. 342/3]. Cf. ZAWIDZKI [*726*].
78,32 | ***68,24** | †**67,64** | **55,2** | **86740**(?) | ****4,2** | YOUNG, *al.* [*717, 719*]. *En l'absence de toute trace d'eau. — † Par approximations success., jusqu'à obtenir même densité pour la tête et la queue. **Proportions moléc. (63 %). Pas de variation de volume à la mixtion : YOUNG [*712*]; à volumes égaux, dilat. 0,02 % : GUTHRIE [*205*, p. 505/6]; 67,6 % : 3°9. — *N. B.* : $\lambda_1 = 11{,}3$; $\lambda_2 = 12$. LECAT. Cf. YOUNG [*704*, p. 74]. — Chaleur de mixtion : TIMOFEËV [*625*].

| | A 49°9 | 74 | (62,5) |
| Sous 200 | A 34°8 | 78 | (67,7) | SCHREINEMAKERS [*574*, p. 452; *575*; *588*, p. 285/8].
| Sous 760 | 67,8 | 68 | (55,7) |

La conc. en b. diminue donc avec la pression. Cf. MERRIMAN [*403*].
... | **68,2** | **67,76** | **55,35** | Le point d'intersection des deux courbes de la chaleur latente de vaporisation a comme abscisse la conc. az. Il y a formation de « solvate ». TYRER [*635*, p. 1106]. Voir enfin : YOUNG [*718*] (règle du point-milieu); SKIRROW [*594*, p. 155], FINDLAY [*164*] (viscosité a maximé), MARILLER [*384*]. — *N. B.* : Les courbes (*p*, *t*) des const. se rencontrent. [*659*]

P̄ (M 60; θ 234,6). . | 81/2 | *71/2 | 70 | (64) | *S. 758. — *N. B.* : *E* (b.) : 79/,5. RYLAND [*535/8*].
(ð 80120; π 53,1) . | **82,45** | **71,92** | **66,7** | **60,7** | **8673** | **4,4** | YOUNG, *al.* [*717*, p. 744].
(F—85,8) | — | — | — | — | — | — | $\lambda_1 = 9$; $\lambda_2 = 9{,}2$. L. (09). [*660*]
B. 3. (M 74; θ 235) . | **82,55** | **73,95** | **63,4** | **62,3** | Y, *al.* [*717*, p. 746].—$\lambda_1 = 7{,}1$; $\lambda_2 = 7{,}15$. L. [*661*]
All. (θ 272; F—50∽) | 95/6 | 76/7 | >80 | (>75) | [*N. B.* : *E*(b.) : 79/,5] | RYLAND [*535/8*].
(ð 8692) | 96,95 | 76,9 | 83 | 78,5 | 895∽ | 2,1 | $\lambda_1 = 6{,}9$; $\lambda_2 = 7{,}5$. L. (1909) (1).
(M 58) | **97,05** | **76,75** | **82,64** | **(77,8)** | *N. B.* : E_b 80,12. — Courbe de densité [p. 1961]; faible dilatation. WALLACE, *al.* [*680b*; *680d*, p. 1960]. [*662*]

P (M 60; π 53) . . . | 95,7 | 76/7 | 83,5 | (79,5) | [*N. B.* : *E* (b.) 79/,5] | RYLAND [*535/8*].
(θ 263,7) | **97,2** | **77,12** | **83,1** | **79,1** | — | ***4,65** | YOUNG, *al.* [*717*, p. 747].
(ð 81925) | *Proportions moléc. (57 % b.); dilat. : 0,05 %. Y. [*712*]. — 83,1 % : 2°3. — $\lambda_1 = 6$;
(F—127) | $\lambda_2 = 6{,}65$. L. — Cf. YOUNG [*704*, p. 74]. — Chaleur mixtion : TIMOFEËV [*625*]. [*663*]
B. 2. (ð 830∽). . . . | **99,6** | **79** | Non dosé. Ut. 3 gr. alc. Refaire en >. LECAT. [*664*]
Di M. É. carbinol . . | **102** | Pas azéotrop. Peu net. Ut. 5 gr. alc. | 95 : 0,6 | Refaire en >. L. [665]
B̄ (ð 81698) . . . . . | 105,3/6,3 | Pas az. (!) : RYLAND [*535/8*], malgré rencontre des courbes (*p*, *t*) : EBERSOLE [*156*].
(π 48,27) | **108,05** | **79,84** | ***90,7** | **(90)** | ****895** | †**6,35** | YOUNG, *al.* [*717*, p. 748; *705*]
(θ 265) | p. 83; *719*]. — *Mieux 93 (?). L. — **LECAT. — † Proportions moléc. (51 %); dilat. :
(M 74) | 0,16 % : YOUNG [*712*]. — † 92 % : 1°8. — $\lambda_1 = 2{,}9$; $\lambda_2 = 3$. — *N. B.* : Il est très difficile de séparer les constituants par l'eau. — Chaleur de mixtion : TIMOFEËV [*625*]. [*666*]
B. *n.* (θ 287,1; π 48,27) | 116,9 | Pas azéotropisme. Net. | 98 : 0,6 | LECAT. [667]
Ā (θ 306,6; M 88). . | 132,05 | Pas az. Mixt., prop. mol. (47) : dil. 0,23. | 5,35 | Y. [*703/4; 712; 717*].
(ð 826; F—134) | | Chaleur de mixtion en calories : | | TIMOFEËV [*625*]. [668]
R. hexanol (M 100) . | 160,65 | Pas azéotropisme. Très net. | 98 : 0,3 | LECAT. [669]

☛ *N. B.* — Pour les 3 hydroc. qui suivent, hydrures du benzène, les expériences [faites dès 1909 (2)] n'ont pas porté sur les variations de volume ni de temp. par mixtion; cette lacune serait à combler. Par contre, on a indiqué les nombres λ_1 et λ_2 [cf. texte n° **11**]; ils n'ont pas en général un bien grand intérêt, mais nous avons crû qu'il n'était pas inutile de montrer ici combien ils varient régulièrement quand on passe d'un alcool au suivant, les 4 hydroc. (y compris le b.) se comportant parallèlement.

R. hexane (M 84; ð 79675; θ 280; π 39,8; F 6,5; *E 80,75*) (L., 1909).

			m	μ	λ_1	λ_2	
Alc. M (π 78,63) . .	**64,7**	***54,2**	†**62,8**	**39**	**20,5**	**16,8**	*Très net. †Vérifié. Ce système

(1) Nous possédions ce résultat dès avril 1909. Voir *Appendice*, note (1).
(2) Voir *Appendice*, note (1).

présente un intérêt spécial, à raison de ce que (comme pour l'hexane *n.*) le point az. (62,8; 54,2), extérieur au domaine de démixtion [*voir* le texte, n° 21, p. 20, et p. 63 pour la courbe de saturation], est assez proche du P.C.D. (72; 49,1). Sur la courbe de saturation, le point d'abscisse 62,8 a l'ordonnée 47,2, temp. au-dessous de laquelle le mélange az. est hétérogène. — La loi du diamètre rectiligne se vérifie et le diamètre est incliné de 15°∽ sur les ordonnées. Mixtion : chute de temp. de 5° (à 48°). [670]

É (T.C.D.: 0∽). .	78,3	*64,9	†69,5	55,5	15,1	14,8	*Très net! †Vérifié. Dosé par arc de la courbe de δ. Mixtion : chute de température de 5°5 pour la concentration az.	[671]
P̄ (θ 234,6; π 53) . .	82,45	*68,6	67	59,2∽	12,7∽	12,7∽	*Net.	[672]
B. 3. (θ 235; F 25,5)	82,55	*71,8	63	60	9,6	9,5	*Net.	[673]
Allyl. (θ 272; M 58)	96,95	*74	80∽	73,4∽	10∽	11∽	*Net.	[674]
P (T.C.D. — 25∽).	97,2	*74,3	80	74	9,7	10,7	Mixtion : 3°5. Net!	[675]
B. 2. (δ 830; M 74) .	99,6	76	Assez net. Non dosé.					[676]
Di. M. É. carbinol.	102	78,2	Assez net. Non dosé.					[677]
B̄ (θ 265; M 74). . .	108	*78,1	86	84,3∽	6,6	7	*Très net.	[678]
B. *n*. (θ 287,1; π 48,27)	116,9	*79,8	90	89∽	4,6∽	5∽	*Net.	[679]

R. hexadiène 1.3. (M 80; δ 851∽; F — 98; *E 80,8*) (L., 1909). [Voir *Appendice.*]

Le dosage exige ici des précautions, car il s'en faut de beaucoup que le diène soit insoluble dans l'eau. — Nous l'avons préparé cette substance en grand et à l'état de pureté. — Pour le *1.4*, voir *Add.*, fin du volume.

Alc. M (δ 81015). .	64,7	*56,38	61,2	38,6	18,1	14,5	*Très net! C'est sur ce système que nous avons constaté pour la première fois, incidemment, le phénomène de l'azéotropisme, et c'est là l'origine de nos recherches sur cette propriété.	[680]
É (M 46; π 63∽). .	78,3	*66,7	66	52,7	13,3	13	*Très net.	[681]
P̄ (M 60; π 53,1) . .	82,45	*70,4	64	57,1∽	11,1	11,2	*Très net.	[682]
B. 3. (M 74; θ 235) .	82,55	*73,4	61,5	59,5	8	8	*Très net.	[683]
Allyl. (δ 8692; M 58)	96,95	*75,9	79∽	73,5∽	8,1∽	8,9∽	*Très net.	[684]
P (M 60; δ 81925) .	97,2	*76,1	79∽	73,8∽	8,1∽	9∽	*Net.	[685]
Di. M. É. carbinol.	102	79,5	Assez net. Non dosé.					[686]
B̄ (M 74; δ 817). . .	108	*79,35	88	87,3	4,7	5	*Très net.	[687]
B. *n*. (M 74; π 48,27).	116,9	Pas azéotropisme. Peu net. Voisinage de la limite.						[688]

R. hexène (M 82; δ 809; F — 97; *E 82,75*) (L., 1909).

Alc. M (F — 97,1). .	64,7	*55,9	60	37,0	19,6	15,5	*Très net!	[689]
É (F — 114,15) . . .	78,3	*66,7	65	50,5	14,5	13,8	*Très net.	[690]
P̄ (M 60; F — 85,8).	82,45	*71	64	56,5	11,6	11,5	*Net.	[691]
B. 3. (F 25,53) . . .	82,55	*73,7	62	59,5	9	9	*Net.	[692]
All. (M 58; θ 272) .	96,95	*76,3	78,3∽	71,8∽	9,5∽	10,3∽	*Très net.	[693]
P (δ 81925; θ 263,7).	97,2	*76,6	78,4	72,2	9,3	10,2	*Très net.	[694]
Di. M. É. carbinol.	102	80,5	Assez net. Non dosé.					[695]
B̄ (δ 81698; θ 265) .	108	*80,5	85,8	84,4∽	5,8	6,1	*Très net.	[696]
B. *n*. (M 74; F — 79,7)	116,9	82,5∽	Non dosé. Peu net. Refaire en grand!					[697]

Heptane n. (M 100; δ 70048; θ 266,9; π 26,86; F — 97,1; *E 98,45*) (L.).

Alc. M (θ 240; M 32)	64,7	*60,5	38	17	755	† 2,8	*Assez net. Lecat.	[698]
É (δ 80625; M 46). .	78,3	*72	52	33∽	744	† 2,7	*Assez net. L.	[699]
P (δ 81925; θ 263,7).	97,2	*<87,5	>60	>47	—	† 60 : 2,3	*Défaut d'heptane. L.	[700]
B̄ (δ 81698; θ 265). .	108	*92,2	Non dosé. Assez net.			Timof.	* Lecat.	[701]

† Chaleur de mixtion en calories, ainsi que pour l'alc. isoamylique, Timofeëv [*625*]. [702]

M. R. hexane (M 98; δ 788; F — 146; *E 101,8*) (L.).

Alc. M (θ 240) . . .	64,7	*60	30	12	—	4,5∽	*Net. Lecat.	[703]
É (δ 80625; M 46) . .	78,3	*73	**47	30	793∽	5∽	*Assez net. **Vérifié. L.	[704]
P (δ 81925; π 53) . .	97,2	<88,5*	>55	>43	*Défaut de M. R. h., ut. 5 gr. Ref. en >. L.			[705]

Toluène (M 92; δ 88458; θ 320,6; π 41,6; F — 94,5; *E 110,6*).

Alc. M (θ 240). . . . (π 78,63) (δ 81015)	64,5-65	Pas azéotropisme. *N.B.* : E_T = 108,5—109,3. | Ryland [*535,8*].	
	64,7	Pas az. : 110,6 — 64,7 est trop grande, comme il résulte de l'examen des constantes des systèmes suivants. Young [*703/4*]. | *72 : 1,6∽ | * Lecat.	[706]

É (θ 243,1 ; π 62,97).		.	32,2	(19,3)	Roscoe, *al.* [530/2]. Cf. Wulf [699].			
(δ 80625)		A 50° :	27	(15,5)	Lehfeldt [334, pp. 50/3; 336/7, 338a, 339].			
(F — 114,15)	77,5-78	Pas az. (!). — E_T : 108,7/9,3. Ry. [535/8]. — Tv. à 50° : Sp. [608, p. 235].						
(M 46)	78,3	76,70	30 - 35	—	« Diffic. à observer »		Young [703/4, p. 74; 705, p. 83].	
	78,3	*76,65	32	19	829	1,8	*Très net. Lecat.	[707]
P̄ (θ 234,6; M 60) . .	Pas azéotropisme : Ryland [535/8]. — Az. probable : Young [704; 705, p. 83].							
(δ 80120)	82,45	*80,6	31∽	23∽	—	2,2	*Net. Lecat.	[708]
All. (θ 272; M 58) .	95/6	*91/2	50∽	*Sous 756 mm. *N. B.* : E_T 108,8 – 109,3. Ryland. [535/8].				
(δ 8692 ; F — 50∽)	96,95	*92,4	50	38,5∽	—	3	*Net. Lecat.	[709]
P (θ 262,7; π 53) . .	95,7	91/2	47	(36,4)	*N. B.* : E_T : 108,7 — 109,2. Ryland [535/8].			
(δ 81925; M 60)	97,2	*92,6	51	40	8515	**3	*Très net. **45 : 2°9. L.	[710]
Di. M. É. carbinol.	102,0	*99,2	Non dosé.			40 : 3,5	*Assez net. Lecat.	[711]
B̄ (δ 81698; M 74) . .	105,3/6,3	100	57	51,7	Sous 764. — *N. B.* : E_T = 108,8 — 109,3. Ry. [535/8].			
(θ 265)	108,0	*101,15	55,5	50	8545	4,9	*Très net. Constaté nettement	
(π 48,27)	que la conc. varie avec la pression. Lecat.							[712]
B. *n.* (θ 287,1; π 48,27)	116,9	*105,5	68∽	63∽	—	68 : 4,3	*Net. Lecat.	[713]
Ā (δ 826; M 88) . . .	129/30	Pas azéotropisme. — *N. B.* : E_T = 108,8 — 109,3.					Ryland [535/8].	
(θ 306,6)	131,8	*110,5?	Peu net. Voisin. limite !			95 : 0,8	*Refaire en grand. L.	[714]
R. hexanol (M 100). .	160,65	Pas azéotropisme. Très net !				95 : 0,5	Lecat.	[715]

Di. M. R. hexane 1.3. (M 112; δ 7833; *E 120,5∽*).

P (M 60; δ 81925). .	97,2	*<94	>30	*Peu net. Ut. 3 gr. di. M. R. h. Ref. en >. Lecat.	[716]

Octane n. (M 114; δ 71848; θ 296,2; π 24,64; F — 56,5; *E 125,8*).

Alc. É (θ 243,1) . . .	78,3	Az. dout. Young [712]. Déviat. de l'isob. [704, p. 74]. Pas az., assez net. L.						[717]
P (δ 81925; θ 263,7).	97,2	*95	26	16∽	784∽	0,7	*Net. Lecat.	[718]
B (δ 81698; θ 265). .	108	*104	Non dosé. Ut. 3 gr., 8 octane.				*Assez net. L.	[719]

É. benzène (M 106; δ 8831; θ 346,4; π 38,1; F — 93∽; *E 136,15*).

Alc. P (θ 263,7) . . .	97,2	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0,7	Lecat.	[720]
B̄ (δ 81698; π 48,27).	108	*107,4	>20	>14	830∽	20 : 3	*Net. L.	[721]
B. *n.* (θ 287,1). . . .	116,9	115∽	Non dosé. Ut. 6 gr., 4 alc. but. Refaire en grand. Lecat.					[721a]
Ā (M 88; θ 306,6). .	131,8	*125,9	51	46	847∽	4,2	*Net. Lecat.	[722]

Paraxylène (M 106; δ 880; θ 345,6; π 35,8; F 14; *E 138,2*).

Alc. Ā (δ 826; θ 306,6)	128,9	125/6	48	(43)	*N. B.* : E_x = 137/,5.		Ryland [535/8].	
(M 88; F — 134). .	131,8	*126,8	† 49	44	—	3,5	*Très net. † Par δ. L.	[723]
R. hexanol (M 100) .	160,65	Azéotropisme douteux. Ut. 19 gr. *p.* xylène. Ref. en >. Lecat.						[724]

Métaxylène (M 106; δ 881; δ 344,4; π 35; F — 53,6; *E 139,0*).

Alc. B̄ (π 48,27). . .	105,3/6,3		Pas azéotropisme.				Ryland [535/8].	
(δ 81698; θ 265). .	108	107,9?	L'isobare a un grand arc ∽ horizont. Ref. en >. Lecat.					[725]
B (M 74; θ 287,1). .	116,9	115,5	Non dosé. Ut. 12 gr. alc. Refaire en >. Lecat.					[726]
Ā (M 88; θ 306,6). .	128,9	125/6	48	(43)	*N. B.* E_x = 136,7.		Ryland [535/8].	
(δ 826; F — 134). .	131,8	*127,0	47	42	848	3,4	*Net. Lecat.	[727]
R. hexanol (M 100)	160,65	*138,9	**95	94,5∽	884	† 1,2	*A. net. **Par l'eau. † 83 : 3°1. Lecat.	[728]

Orthoxylène (M 106; δ 894; θ 358,3; π 36,9; F — 28; *E 142,6*).

Alc. Ā (F — 134) . .	128,9	127,8	<48	(<43)	*N. B.* : E_x = 140,1.		Ryland [535/8].	
(M 88 δ 826)	131,8	*128	40	36∽	—	3∽	*Assez net. Lecat.	[729]

Phényléthylène (M 104; δ 935; *E 145,7*) (L.).

Alc Ā (δ 826; M 88)	131,8	*128,5	34	31∽	855	2,7	*Assez net. Lecat.	[730]

Pinène α (M 136; δ 875; F — 65∽; *E 155,8*).

Alc. M (δ 81015) . .	64,7	*64,5	5∽	1,5∽	—	† 0,4	*Assez net. † 33 : 2°1.	
(θ 240; π 78,63)	*N. B.* : Ce système n'est pas homogène en toutes proportions. Courbe de saturation ? L.							[731]
É (δ 80625; M 46). .	(78,3)	—	[(19,64)]	[(54,3)]	Maumené [394/6] — Berthelot [32, pp. 299/301].			
(θ 243,1; π 62,97).	Mixtion : Bussy et Buignet [62, pp. 9/16]. « Térébenthine ».							
(F — 114,15)	Il doit y avoir az., mais la conc. de M. doit être inexacte. Refaire !							[732]

P (δ 81925; π 53) . .	97,2	*97,1	1–2(?)	< 1 (?)	—	10 : 0,5	*Peu net. F. en gr. L.	[733]
B (δ 81698; θ 265). .	108	*107,9	5∽	3,5∽	—	† 0,4	*Peu net. † 50 % : 2°6.	
(π 48,27)	*N. B.* : Ce système est toujours homogène à temp. ordinaire. Ref. en grand. L.							[734]
Ā (M 88; δ 826). . .	131,8	*130	20∽	15∽	—	0,9∽	*Assez net. Lecat.	[735]
R. hexanol (M 100).	160,65	*149,9	**64,5	57	9045	† 2,4	*Très net. **Par δ. † 68 : 2°3.	
(F 22,5)	*N. B.* : Ce mélange s'obtient aisément pur à partir de térébenthine 156/8. La conc.							
($δ^{37}_{4}$: 937)	varie nettement avec la pression. Lecat.							[736]
Alc. octyl. 2. (M 130)	178,7	Pas azéotropisme. Assez net.				90 : 0,8	Lecat.	[737]
Benzyl. (M 108) . . .	205,5	Pas azéotropisme. Net.				95 : 0,5	Lecat.	[738]

Camphène (M 136; $δ^{60}$: 838; F 58; *E 158∽*) (L.).

Alc. A (F — 134) . .	131,8	131,5 (?)	Az. dout. Voisinage de la limite. Ut. alc. 131,6/,9. Ref. Lecat.					[739]
R. hexanol (F 22,5)	160,65	153	65	58	Phén. de mixtion?		Assez net. Lecat.	[740]

Mésitylène (M 120; δ 884∽; θ 367,7; π 33,2; F — 57,5; *E 164,0*) (L.).

Alc. Ā (F — 134) . .	131,8	Pas azéotropisme. Net.				32 : 2	Lecat.	[741]
R. hexanol (F 22,5)	160,65	*156,3	50,0∽	45,5∽	9190	† 3,5	*Net. † 58 : 3°3.	
	N. B. : On peut obtenir ce mélange, dans un état de pureté satisfaisante, en partant du « cumol » commercial, qui renferme surtout du mésitylène et son isomère, le pseudocumol. L.							[742]
Glycol (M 62; F — 17)	197,4	*155∽	88∽	*Ut. 3 gr. glycol. Refaire en plus grand. Lecat.				[743]

Pseudocumol (M 120; θ 381,2; π 33,2; δ 892; *E 169*).

Alc. Ā (δ 826; θ 306,6)	131,8	Pas azéotropisme. Très net.				30 : 2	Lecat.	[744]
R. hexanol (M 100).	160,65	*158	40∽	35,5∽	935∽	3	*Assez net. † 47 : 3°4, L.	[745]

Menthène (M 138; δ 8226; *E 170,8*).

R. hexanol (F 22,5)	160,65	157,5∽	38∽	31∽	—	35 : 2∽	Ut. 3 gr., 7 m. Ref. > L.	[746]

Cymène (M 134; δ 87226; θ 378,6; π 28,6; *E 175,3*) (L).

Alc. Ā (F — 134) . .	131,8	Pas azéotropisme. Très net !				50 : 2,3	Lecat.	[747]
R. hexanol (M 100).	160,65	*159	29	24∽	933	1,2∽	*Net. Lecat.	[748]
Alc. octyl. 2 (F — 18)	178,7	172,5∽	Non dosé. Ut. 7 gr, 3 cymène 175,1 — 175,7. Mixt. : 73 % : 0,5. L.					[749]

Carvène (M 136; δ 8585; F — 76,7; *E 177,8*).

Alc. Ā (θ 306,6) . . .	131,8	Pas azéotropisme. Net !				58 : 2,8	Lecat.	[750]
R. hexanol (F 23) .	160,65	*159,25	† 26,5	21,5∽	9285	0,1∽	*Très net ! † Dosé par pouvoir	
	rotatoire (arc de courbe), en éliminant l'alcool par l'eau et par arc de la courbe de δ. L.							[751]
Alc. octyl. 2. (δ 84).	178,7	*174,4	65∽	58∽	854	70 : 0,9	*Net. Lecat.	[752]
Glycol (δ 1,125) . .	197,4	*Hé 163∽	79∽	72∽	—	Hé 79 : 0	*Peu net. Ut. gl. impur. L.	[753]
Linalool (M 154). . .	199	Pas az. Net. Ut. 38 gr. carvène. Mixtion : 95 % 0,5. Lecat.						[754]
Benzylique (M 108).	205,5	*176,25	● 89	87∽	878	**0,8	*Très net. ● Dosé par mesure	
	du pouvoir rotatoire. Le dosage en éliminant l'alcool par l'eau n'est pas exact ici, car le carvène est sensiblement soluble dans l'eau contenant l'alcool. **50 % : 2°. Lecat.							[755]

Terpinène (M 136; F < — 50; *E 181*).

R. hexanol (M 100).	160,65	*159,8	Non dosé. Utilisé 1 gr., 5 terpinène.				*Assez net. Lecat.	[756]

Triéthylb. sym. (M 182; δ 885∽; *E 216*).

Benzylique (M 108).	205,5	*200,2	45	33∽	980∽	1,7	*Assez net. Lecat.	[757]
Bornéol (M 154) . .	211,8	*211	45∽	41∽			*Assez net. L.	[758]

Naphtaline (M 128; F 80; *E 218,1*).

Alc. É (M 46; δ 80625)	(78,3)	Voir :					Raoult [166, p. 345].	[759]
Benzyl. (δ 1,0628) .	205,5	*204,3	40∽	36∽	$δ^{52}_{4}$: 1,015	† 50 : 4	*Net. † Naphtaline solide. Dis-	
	solution lente et incomplète à temp. ordinaire. Le mélange az. a : F = 48°7. Lecat.							[760]
Bornéol (M 154) . .	211,8	∽211,3	15 ?	Opéré en très petit. Refaire. Lecat.				[761]
Géraniol (δ 8965) . .	229,5	218,0 (?)	Douteux. Voisin. limite.			† 50 : 5	† Naphtaline solide. Difficultés	
	provenant de l'état solide de la naphtaline et de l'impureté du géraniol. Lecat.							[762]

Conclusions. — Bien que les données soient nombreuses (on a constaté 106 cas d'az.), les conclusions sont en général un peu moins nettes que pour les systèmes (alcools, dérivés halogénés) [liste **47**]; il semble, en effet, que l'influence de la nature de l'hydroc. soit plus grande que celle du dérivé halogéné. Observation

générale : plus le poids moléculaire de l'alcool est élevé, plus l'alcool ressemble à l'hydroc. dont il dérive. L'écart (comme les nombres λ_1 et λ_2) décroît quand le nombre d'atomes de carbone de l'alcool augmente.

Grosso modo on peut dire que pour l'alc. M, l'az. ne cesse que quand $\Delta = 52°$∽ et que pour $\Delta = 0$ l'écart serait $V = 15°$; pour l'alc. É, on a $\nabla = 48$ et $V = 13$; pour l' $\overline{P}$, on a $\nabla = 44$∽ et $V = 11,5$; pour le P, on a $\nabla = 42$∽ et $V = 10$∽; pour l' B, on a $\nabla = 36$ et $V = 9$∽; pour l'alc. benzylique, $\nabla = 34$∽ et $V = 8$∽; pour l'$\overline{A}$, on a $\nabla = 30$∽ et $V = 7$; pour le cyclohexanol, $\nabla = 28$∽ et $V = 6,5$.

Mais beaucoup d'hydroc. font exception. L'étroite proximité d'un domaine de démixtion exalte l'écart et peut accroître considérablement ∇. Ainsi, pour le pinène, qui n'est pas parfaitement miscible avec les premiers alcools, il est certain qu'il y a az. bien au delà du ∇ indiqué ; toutefois, pour cet hydroc. les données numériques ne sont pas précises et les mesures devraient être refaites. Pour le système (carvène, glycol) il y aurait hétérogénéité. Pour l'hexane et le cyclohexane (L.), qui ne sont pas parfaitement miscibles à temp. ordinaire avec l'alc. M, l'écart est plus grand (de 1° et de 2°) que celui prévu; pour le benzène [le toluène]... il est trop faible (de 3° pour l'alc. M); mais ces divergences s'atténuent quand on monte dans la série des alcools.

En ce qui concerne le benzène et les quatre hydrures expérimentés, on constate que quand le nombre des doubles soudures diminue, l'écart (ainsi que les nombres λ_1 et λ_2) augmente parallèlement pour les divers alcools [1]; ce ne serait donc pas le caractère de non-saturation réel (le benzène est très stable, contrairement aux cyclohexadiènes, qui le sont aussi peu que le diallyle, diène aliphatique) qui jouerait un rôle. Si l'on compare, au point de vue des constantes critiques, les systèmes (alc. M, b.) et (alc. M, R.hexane), on constate que, dans le second les θ diffèrent moins et que les π diffèrent davantage que dans le premier, circonstances bien favorables toutes deux à un az. plus accentué pour le second système. Signalons enfin que ces 5 hydroc. peuvent être séparés des alcools supérieurs par addition d'eau et distillation du système ternaire (l'agitation ne réussissant qu'avec l'alc. M). Cf. *Table III.*

Quant à la conc. moléculaire az., on peut dire qu'elle est donnée, d'une manière satisfaisante (comme dans le cas des dérivés halogénés) [liste **47**] par une fonction linéaire pour chaque alcool.

En ce qui concerne la mixtion des constituants, on constate que, contrairement à ce qui a lieu pour les systèmes (alcools, dérivés halogénés) [liste **47**], il y a toujours chute de temp. sensible (sauf, peut-être, pour quelques cas isolés, tel que carvène-cyclohexanol?) et que, pour une même conc., elle dépend de l'alcool et surtout de l'hydroc. Ainsi, avec l'hexane, la chute est beaucoup moindre qu'avec le b. (où elle atteint jusqu'à 6°5). Fait inattendu, la mixtion du b. avec différents alcools ne produit qu'une dilatation extrêmement faible, mais qui, il est vrai, croît légèrement avec la chute de temp. Avec les autres hydroc., la dilatation est souvent très considérable.

Opérer sur : *propylène* (— 50,2) et alc. M (67,4); *triméth.* (— 35∽) ou *butanes : iso* (— 10,2), *n.* (0,6) ou *divinyle* (1) ou *tétra. M. méthane* (9,3) ou *M. allène* (18,5) et M (67,4), É (78,3); *$\overline{P}$. éth.* (22,5) et alc. É (78,3); *pentane n.* (36,15) ou *di. M. allène* (40,8) et $\overline{P}$ (82,45), B.3. (82,55); *pentaméth.* (50,5) ou *di $\overline{P}$* (58,2) et M (67,4), É (78,3), $\overline{P}$ (82,45), B.3. (82,55); *diallyle* (60,2) et B.3. (82,55); *hexane n.* (68,95) et M.$\overline{P}$. carbinol (112,5∽); *M. R. pentane* (72,5) et M (67,4), É (78,3), $\overline{P}$ (82,45), B.3. (82,55), all. (96,95), P (97,2), B.2. (99,6), di M.É. carb. (102,0), $\overline{B}$ (108). B.*n.* (116,9); *b.* (80,2) ou *R. hexane* (80,75) et M.$\overline{P}$. carb. (112,5), propargylique (114,5), di É. carb. (115,35), croton. (117,5); *R. hexadiène 1.3.* (80,8) ou *1.4.* (85∽) ou *R. hexène* (82,75) et B.2. (99,6), propargyl. (114,5), di É. carb. (115,35), croton. (117,5); *isoheptane* (90,3) et M (64,7), É (78,3), $\overline{P}$ (82,45), B.3. (82,55), all. (96,95), B.2 (99,6), di. M. É. carb. (102), $\overline{B}$ (108), B (116,9); *heptane n.* (98,45) ou *M. R. hexane* (101,8) et P (82,45), B.3 (82,55), all. (96,95), di. M. É. carb. (102), B (116,9), $\overline{A}$ (131,8); *di. B* (109,1) ou *R. heptane* (117,5) et É (78,3), $\overline{P}$ (82,45), B.3. (82,55), all. (96,95), P (97,2), B.2. (99,6), di. M. É. carb. (102), $\overline{B}$ (108), B (116,9), $\overline{A}$ (131,8); *toluène* (110,7) et B 3. (82,55), B.2. (99,6), di. É. carb. (115,35), croton. (117,5); *R. heptane* (117,5) et $\overline{A}$ 131,8); *di. M. R. hexane 1.3.* (120∽) et É (78,3, $\overline{P}$ (82,55), di. M. É. carb. (102), $\overline{B}$ (108), B (116,9), $\overline{A}$ (131,8); *octane n.* (125,8) et $\overline{P}$ (82,45), all. (96,95), di. M. É. carb. (102), B (116,9), $\overline{A}$ (131,8); *É. b.* (136,15) et croton. (117,5), R. pentanol (140,5), R. hexanol (160,65); *p. xylène* (138,2) et R. pentanol (140,5); *φ. acétylène* (142), et B (116,9), $\overline{A}$ (131,8), R. pentanol (140,5), R. hexanol (160,65); *o. xylène* (142,6) ou *φ. éth.* (145,7) et B (116,9), R. pentanol (140,5), R. hexanol (160,65); *nonane n.* (149,5) et $\overline{A}$ (131,8), R. pent. (140,5), R. hex. (160,65); *pinène α* (155,8) et B (116,9), R. pentanol (140,5), M. R. hexanols 1. ou 4. (168,5; 173), fur-

(1) Cela saute aux yeux quand on traduit les chiffres graphiquement. Pour ne pas trop allonger ce travail, nous ne reproduisons pas, ici, les diagrammes tracés par nous (en 1909) pour chacun des alcools incorporés à ces hydrocarbures. Ces graphiques sont tout à fait semblables à celui que W. H. Perkin, sen., [J. Ch. Soc. Trans. 85 II (1904), p. 1420] donna pour la rotation magnétique moléculaire des mêmes hydrocarbures (sauf le 1.4.; voir *Additions*) et à ceux qu'on pourrait dresser pour la densité, la chaleur de combustion, etc. Il est étrange que ces diagrammes aient pu offusquer MM. G. Chavanne et H. Wuyts; sans doute sont-ils peu habitués à l'usage des graphiques... Lorsque Perkin (dont nous n'avions pas vu le graphique, en 1909, avant de tracer les nôtres) écrit que « quand on relie les 4 points on obtient une courbe régulière » (il veut dire sans doute qu'il est possible de relier ces points par une courbe d'allure simple, — disons parabolique), il y a lieu d'objecter qu'il ne peut évidemment être question ici de continuité. Mais nous défions Chavanne et Wuyts de montrer ce qu'il y aurait d'illégitime à mettre en évidence graphiquement (comme nous l'avions fait) que les mesures de certaines propriétés des mélanges az. de divers alcools avec les hydroc. considérés, varient régulièrement d'un de ces hydrocarbures à un autre et parallèlement pour les alcools.

fur. (169,8), **pinacone** (171,5), **octyl. 2.** (178,7); *camphène* (*158*∽) et **R. pentanol** (140,5), **pinacone** (171,5); *di.* **Ā** (*160,25*) et **M. R. hexanol 1. ou 4.** (168,5; 173), **oct. 2.** (178,7); *mésitylène* (*164,0*) et **M. R. hex. 1. ou 4.** (168,5; 173), **pinacone** (171,5), **R. heptanol** (185), **prop.-glycol** (188,5); *pseudocumol* (*169*) et **pinacone** (171,5), **octyl. 2.** (178,7), **glycol** (197,4); *menthène* (*170,8*) et **pinacone** (171,5), **octyl. 2.** (178,7), **glycol** (197,4); *cymène* (*175,3*) et **pinacone** (171,5), **glycol** (197,4); *carvène* (*177,8*) et **M. R. hexanols 1. ou 4.** (168,5; 173), **R. heptanol** (185∽), **pr.-glycol** (188,5); **fenchyl.** (201,2), **φ. É. 2.** (204), **bornéol** (211,8); *terpinène* (*181*) ou *terpinolène* (*185*∽) et **octyl. 2.** (178,7), **glycols.: pr.** (188,5), **-éth.** (197,4), **benzyl.** (205,5); *Ā. b.* (*193*) et **octyl. 2.** (178,7), **glycol** (197,4), **benzyl.** (205,5), **bornéol** (211,8); *dihydronaphtaline* (*212*) et **glycol** (197,4), **benzyl.** (205,5), **bornéol** (211,8), **menthol** (212), **terpinéol** (219,5); *tri. É. b. s* (*216*) et **glycol** (197,4), **menthol** (212∽), **terpinéol α** (219,5), **nérol** (226), **géraniol** (229,5); *naphtaline* (*218,1*) et **glycol** (197,4), **φ. É. 2.** (204), **menthol** (212∽).

59. Alcools et Nitriles.

Formonitrile (M 27; δ 707; F — 14; *E 26*).

Alc. **M** (M 32; θ 240)	64,7	Pas azéotropisme. Net, malgré opération sommaire (danger!). LECAT.	[763]

Acétonitrile (M 41; δ 805; θ 270,15; π 47,7; F — 44,9; *E 81,6*).

Alc. M (δ 81015) . .	64,8	63,7	20	(16,4)	Isobare; courbe de densité. VINCENT, *al.* [*642/4*]. —			
(θ 240)		Isobare : THAYER [*621*]. — Cf. MARILLER [*384*, p. 555].						
(π 78,63)	**64,7**	***63,45**	**19**	**15,5∽**	!	—	*Très net. LECAT.	[764]
Alc. É (δ 80625) . .	78,4	72,6	44	(47)	Isobare et courbe de densité : VINCENT, *al.* [*642/4*].			
(θ 243,1)		— Voir aussi : PETTIT [*438*], MARILLER [*384*].						
(π 62,97)	**78,3**	***72,5**	**44**	**47**	**800∽**	—	*Très net! LECAT.	[765]
Alc. P̄ (δ 80120) . .	**82,5**	***75**	**45∽**	**55∽**	Étudier les		*Net. LECAT.	[766]
Alc. P (δ 81925) . .	**97,2**	***81,2**	**72∽**	**79∽**	phén. de mixtion.		*Assez net. LECAT.	[767]

Propionitrile (M 55; δ 801; θ 285,7; π 41,3; *E 97,1*).

Alc. M (π 78,63). . .	64,7	Pas azéotropisme. Net.		3 : 0,5∽	LECAT.	[768]
Alc. É (θ 243,1) . .	78,3	Az. Pouv. réfring. moléc.	δ_4^{20} = 7879	—	HOMFRAY [*227/8*, pp. 1438/43].	
(F — 114,15)	La conc. en cyanure augmente quand la pression décroit : MERRIMAN [*403*].					
(δ 80625)	**78,3**	**77,5∽**	Doser et étudier phén. mixtion.		LECAT.	[769]
Alc. P (θ 263,7). . .	**97,2**	***90**	Id.	Id.	*Net. LECAT.	[770]

Butyronitrile (M 69; θ 309,1; π 37,4; *E 118,5*) (L).

Alc. P (θ 263,7). . .	97,2	Azéotropisme douteux. Ut. 3 gr. butyronitrile. Ref. en plus grand. L.				[771]
Alc. B̄ (θ 265). . . .	**108,0**	**<105***	**>25**	**>26**	*Défaut de butyronitrile, ut. 5 gr. Ref. en >.	[772]

Benzonitrile (M 103; θ 426,2; π 41,6; *E 191,3*) (L.).

Alc. oct. 2. (M 130)	**178,7**	**178∽**	Non dosé. Ut. 20 gr. alc. Refaire en >. LECAT.	[773]
Glycol (M 62) . . .	**197,4**	**186,5**	Non dosé. Ut. 15 gr. nitrile 191,2 — 191,6. Ref. LECAT.	[774]

Cyanure benzyle (M 117; *E 232*). (LECAT.)

Géraniol (M 154) .	**229,5**	**∽226**	Ut. cyan. 231,5 — 233 et géraniol 229 — 230,5. Ref. LECAT.	[775]

CONCLUSIONS. — On a constaté 9 cas d'az. Le plus grand écart atteint 7° et ∇ va jusqu'à 22° et peut-être même davantage pour les termes volatils. Il y aurait lieu de déterminer les effets de la mixtion.

OPÉRER SUR : *acétonitrile* (*81,6*) et **alc. B. 3.** (82,55), **all.** (96,95), **B. 2.** (99,6), **di. M. É. carb.** (102,0); *propionitrile* (*97,1*), et **alc. P̄** (82,45), **B. 3.** (82,55), **all.** (96,95), **B. 2.** (99,6), **di M. É. carb.** (102), **B̄** (108), **B** (116,9); *butyronitrile* (*118,5*) et **B. 2.** (99,6), **di M. É. carb.** (102,0), **B** (116,9), **croton.** (117,5), **Ā** (131,8); *capronitrile iso* (*155*) et **R. pentanol** (140,5), **alc. isohexyl. 1.** (152), **R. hexanol** (160,65), **pinacone** (171,5); *benzonitrile* (*191,3*) et **R. heptanol** (185), **propylène-glycol. ord.** (188,5), **octyl. n.** (195), **linalool** (199), **fenchylique** (201,2); *nitrile malonique* (*218,5*) et **glycol** (197,4), **linalool** (199), **φ. É. 2.** (204), **benzyl.** (205,5), **bornéol** (211,8), **menthol** (212), **toluyliques** *m.*, *p.* (216; 217), **terpinéol α** (219,5), **citronellol** (224), **géraniol** (229,5); *cyanure benzyle* (*232*) et **tolylcarbinol** *o.* (223,5), **alc. φ. P** (235).

60. Alcools et Oxydes.

Alc. M (M 32; δ 81015; θ 240; π 78,63; F — 97,1; *E 64,7*).

Ox. É (δ 73625) . . .	(34,6)	Isobare négative. HAYWOOD [*219*, pp. 996, 999], PETTIT [*438*].						
(θ 193,8; π 35,6) .		Pas azéotropisme. RYLAND [*535/8*].				*10 : 1 (L)	*Cf. TIMOFEËV [*625*].	[776]
Ox. M, P (δ 7471) . .	38,9	*Pas azéotropisme.				10 : 1∽	*Net. LECAT.	[777]
Méthylal (F-104,8).	**42,2**	***41,82**	**18,2**	**34,5**	**8825**	****3,7**	*Très net! **10 %: 2,7. L.	[778]
Ox. É, P (δ 7545). .	**63,6**	***61∽**	**<45**	**<70**	—	**45 : 3,5∽**	*Ut. 9 gr. ox. 63/4. Ref. L.	[779]
***Isoprène-CH^3OH** . . .	**71,5∽**	****63,5∽**	Non dosé. *Voir l'*Appendice*. **Assez net. LECAT. (1909).					[780]
***Di. M. allène-(CH^3OH).**	**117∽**	****63,7**	†75∽	*Voir l'*Appendice*. **Très net. † Dosé par l'eau. L. (09).				[781]



Alc. É (M 46; δ 80625; θ 243,1; π 62,97; *E 78,3*).

Ox. É (M 74)	(34,6)	Voir déjà :					Magnus [*353*], Dalton [*105*].	
(θ 193,8)	L'isotherme de 25° est positive. Wüllner [*696, 698*] Cf.						Gerlach [*183*, pp. 530/1, *184/a*].	
(π 35,6)	Isobare. Pas azéotropisme.						Haywood [*217*]. Lecat.	
(δ 73625)	Voir ensuite : Lehfeldt [*333*, p. 406], Ramsay, *al.* [*462*].						Pettit [*438*], Zawidzki [*726*].	
(F—123,3)	Il y aurait azéotropisme, suivant :						Mariller [*384*].	
	Mixtion : Pour 45,3 %, contraction : 0,91 %					3,6	Bussy, *al.* [*60*, p. 683; *62*, p. 9/16. 19].	
	Cf. Timofeëv [*625*]. A volumes égaux, 0,69 %					Nég.	Guthrie [*205*, pp. 505/6]	[782]
Méthylal (F—104,8).	42,1	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 2	Lecat.	[783]
Ox. É, P (δ 7545). .	**63,6**	**∽63,2***	Non dosé.			**15 : 1,8∽**	*Ut. 17 gr. ox. 63/4. Ref. L.	[784]
Acétal (θ 254,4) . . .	104,5	78,2	98 ?	Az. douteux.		90 : 2,5	Ut. 5 gr. ac. Ref. L.	[786]
*Di. M. allène-(CH^3OH)	**117∽**	****76,7**	†70 ?	*Voir l'*Appendice*. **Net. †Par l'eau. Refaire. L.				[787]

Alc. allylique (M 58; δ 8692; θ 272; *E 96,95*).

***Di.M.allène-(CH^3OH)^2**	**117∽**	****93,5**	Non dosé. *Voir l'*Appendice*. **Assez net. Lecat.	[788]

Alc. P (M 60; δ 81925; θ 263,7; π 53; *E 97,2*).

Acétal (δ 850∽) . .	**104,5**	***<94,5**	**<77**	**<87**	—	**77 : 3,5**	*Ut. 8 gr. ac. Ref. L.	[789]
***Di.M.allène-(CH^3OH)**	**117∽**	****94**	Non dosé. *Voir l'*Appendice*. **Assez net. Lecat.					[790]

Alc. B̄ (M 74; δ 81698; θ 265; π 48,27; *E 108,0*).

Acétal (θ 254,4) . .	**104,5**	***<101**	**<40**	**<50**			*Ut. 15 gr. Ac. Ref. >. L.	[791]
***Di.M.allène** (CH^3OH)	**117∽**	****104∽**	Non dosé. *Voir l'*Appendice*. **Peu net. Refaire. Lecat.					[792]
Ox. B̄ (M 130)	122,3	*107,8	Azéotropisme douteux.			5 : 0,3∽	*Ut. 5 gr. ox. 122/,5. L.	[793]

Cyclohexanol (M 100; F 22,5; *E 160,65*) (Lecat).

Anisol (θ 368,5) . .	**153,85**	***<153,5**	**<20**	**<21**	—	**20 : 1∽**	*Ut. 20 gr. a. Ref. >. L.	[794]
Phénétol (F—33,5) .	171,5	Pas azéotropisme. Assez net.				90 : 0,5∽	Ut. 20 gr. cy. Ref. >. L.	[795]
Ox. Ā (δ 7994). . . .	172,7	Pas azéotropisme. Assez net.					Lecat.	[796]
Eucalyptol (M 154) .	176,3	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0,2∽	Lecat.	[797]

Pinacone (M 118; F 43∽; *E 171,5*) (L.).

Phénétol (M 122). .	**171,5**	***169**	**47∽**	**48∽**	—	**50 : 3,5**	*Assez net. Lecat.	[798]

Alc. octyl. 2. (M 130; δ 84∽; F—17,9; *E 178,5*) (L.).

Phénétol (δ 982∽). .	171,5	*Azéotropisme douteux.				20 : 1,3∽	*Ut. 16 gr. ph. 171/2. Ref.	[799]
Cinéol (M154; F1,5∽)	**176,3**	**∽175,5***	**<36**	**<40**	—	**36 : 1,5**	*Ut. 9 gr. alc. Ref. >. L.	[800]

Glycol (M 62; δ 1,125; E—17; *E 197,4*) (Lecat).

Ox.M, isobornyle*	**192,2**	****191**	**<25**	**<47**	—	**25 : 1,7**	*Voir *App.* **Assez net.	[801]

Alc. benzylique (M 108; δ 1,0628; *E 205,5*) (L.).

Ox. É, isobornyle.	**203,5**	***200**	**<40**	**<53**	—	**40 : 2**	*Assez net. Lecat.	[802]
Méthylal Ā (M 188)	**207,5**	***198,7**	**50∽**	**63∽**	$\delta_{18,5}^{18,5}$ = 995∽	**2,3**	*Net. Équilibre chimique;	
action en présence d'une trace d'aldéhyde formique (cas de l'opération) (L.).								[803]

Bornéol (M 154; F 198; *E 211,8*).

Éther M. terpinéol*.	216	Pas azéotropisme. Très net. *Voir *Appendice*. Lecat.	[804]

Géraniol (M 154; δ 8965; *E 229*).

Safrol (δ 1,1141) . .	232	Pas azéotropisme. Très net !	*50 : 2,8	*Vérifié. Lecat.	[805]

Conclusions. — On a constaté 17 cas d'az. entre alcools et oxydes (et acétals). Bien que les données soient insuffisantes au point de vue quantitatif, il est visible que les acétals peuvent donner un écart az. plus prononcé que les simples éthers-oxydes. Pour ceux-ci, l'az. cesse quand Δ atteint une dizaine de degrés, et encore ce chiffre est-il trop fort pour les termes supérieurs. Remarquables sont les systèmes où entre la nouvelle substance (voir l'*Appendice*), formée par la fixation de CH^3OH au diméthylallène (Lecat, 1909); malgré une différence de 52°∽ entre les temp. d'ébullition de ce corps et de l'alc. M, le syst. est az. (voir, dans l'*Appendice*, l'intérêt de cette constatation). — La mixtion détermine une chute de temp. ne dépassant guère 3°5.



Opérer sur : *alc. M* (*64,7*) et furane (31,7), ox. M, B̄ (60), ox. tétraméth. (67), ox. M, B (70,5); *É* (*78,3*) et ox. M, B (70,5), ox. tri. M. éth. (75,5), ox. pentaméth. (81,5), ox. P (90,7); *alc. P* (*82,45*) ou *B. 3.* (*82,55*) et ox. tri. M. éth. (75,5), ox. pentaméth. (81,5), ox. P (90,7); *all.* (*96,95*) ou *P* (*97,2*) et ox. P (90,7), ox. M, Ā (90,9); *B. 2.* (*99,6*) ou *di. M. É. carb.* (*102*) et acétal (104,5), ox. É, Ā (112); *B̄* (*108*) et ox. É, Ā (112); *B* (*116,9*) ou *croton.* (*117,5*) et acétal (104,5), ox. É, Ā (112), ox. B̄ (122,3); *R. hexanol* (*160,65*) et ox. M, benzyle (170,5); *isoheptyl. 1.* (*167*) ou *1. M. R. hexanol* (*168,5*) ou *furfurolique* (*169,8*) et ox. M, benzyle (170,5), phénétol (171,5), ox. Ā (172,7), éther M. *p.* crésol (175,3); *pinacone* (*171,5*) et éthers M. crésols *o.*, *p.* (171,3∽; 175,3); ox. Ā (172,7), cinéol (176,3), *octyl. 2.* (*178,5*) et ox. Ā (172,5), pinol (183,8); *R. heptanol* (*185*) ou *propylène glycol ord.* (*188,5*) et pinol (183,8), ox. É, benzyle (185∽), éther É. crésol *p.* (189,2); *octyl. n.* (*195*) et ox. M, isobornyle (192,2); *linalool* (*199*) ou *fenchylique* (*201,2*) et ox. É, isobornyle (203,5), vératrol (205,5); *φ. É. 2.* (*204*) et ox. É, isobornyle (203,5), vératrol (205,5); *benzyl.* (*205,5*) et vératrol (205,5), glycérinéther (209); *toluylique o.* (*210*) ou *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*) et méthylal Ā (207,3), glycérinéther (209), ox. B̄, benzyle (212); *terpinéol α* (*219,5*) ou *citronellol* (*224*) ou *o.* tolylcarbinol (223,5) et di. É. éther du benzylidène (222); *φ. P* (*235*) et anéthol (233,8); *cinnamique* (*254,7*) ou *anisique* (*258,8*) et ox. φ (257).

61. Alcools et Oxydes-Phénols.

Dosage en entrainant l'alcool par la vapeur d'eau.

Gayacol (M 124; δ 1,1535; F 31,5; *E 205,1*).

Linalool (M 154,2). .	199	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[806]
Benzylique (M 108)	**205,5**	***204,4**	**65∽**	**62∽**	**1,121**	**†50 : 12,5**	*Assez net. †G. solide. L.	[*807*]
Bornéol (M 154) . . .	211,8	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[808]

Guéthol (M 138; F 28; *E 216*).

Bornéol (M 154). . .	211,8	Pas azéotropisme. Net.	Lecat.	[809]

Conclusions. — Le seul cas d'az. constaté n'est pas d'une grande netteté. Dans l'oxyphénol, la fonction oxyde est favorable à l'az. de première espèce, tandis que l'hydroxyle tend à produire celui du second genre; ces deux effets viennent en déduction l'un de l'autre.

Opérer sur : *gayacol* (*205,1*) et alc. fenchylique (201,2), φ. É. 2. (204); *guéthol* (*216*) et menthol (212), isobornéol (215∽), alc. toluyliques *m.*, *p.* (216; 217), terpinéol α (219,5); *éthers mono M. pyrocatéchine, hydroquinone, résorcine* (*241*; *243∽*; *243,5*) et alc. φ. P (235), *p.* cuminique (246,6).

62. Alcools et Substances diverses. (Voir *Table II* [*2085,7*].)

Alc. M (64,7), É (78,3), P (97,2) et *Pyridine* (*115,5*). Chaleur de mixtion en calories. Timofeév [*625*]. [810/2]
Alc. B̄ (108) et *Pyridine* (*115,5*). Pas az. Très net! Isobare positive (?). Mixtion : 30 % : 0,4. Lecat. [813]

Opérer sur : *alc. M* (*64,7*) et M. carbylam. (59,6), CNBr (61,3); *É* (*78,3*) et É. carbylam. (78,1), M. pyrroline (79,5), tellurure M (82); *P* (*82,45*) ou *B. 3.* (*82,55*) et tellurure M (82), formaldoxime (84); *all.* (*96,95*) ou *P* (*97,2*) et thiocét. M (95,5); *B. 2.* (*99,6*) ou *di. É. M. carb.* (*102,0*) et chl. cacodyle (100); *B̄* (*108*) et pipéridine (105,7), séléniure É (108); *B* (*116,9*) ou *croton.* (*117,5*) et pyridine (115,4), cyanocarb. E (115,5), alcoolate chloral (116), thioacét. E (116,6), thiazol (116,8), pyrazine (117,5); *Ā* (*131,8*) et pyrrol (130); *hexyl. 2. n.* (*136*) et acétoxime (135,8); *isohexyl. 1.* (*152*) et sélénoxène (154); *R. hexanol* (*160,65*) et thiocarb. É (161,5), tropidine (162); *octyl. 2.* (*178,5*) et collidine α (*178,5*); *R. heptanol* (*185*) ou *propylène-glycol ord.* (*188,5*) et sélénophénol (183,6), dithio-acétone (184), pyrazol (187); *octyl. n.* (*195*) ou *glycol* (*197,4*) ou *linalool* (*199*) et É. M. nitram. (195,5), ald. salicylique (196,7); *φ. É. 2* (*204*) ou *benzyl.* (*205,5*) et E. acétamide (205), pyridazine (206,5), décahydroquinoléine (206,5), *o.* chlordi. M. aniline (206,5), *o.* chloraniline (207); *toluylique o.* (*210*) ou *bornéol* (*211,8*) ou *menthol* (*212*) et pentachlorpyrrol (209), propionamide (213); *toluyliques m. ou p.* (*216*, *217*) et butyramide (216); *carvomenthol* (*218,5*) ou *terpinéol α* (*219,5*) ou *citronellol* (*224*) et acétamide (222); *géraniol* (*229,5*) et chlordi. M. aniline *m.* (232∽), chloraniline *p.* (232∽); *cinnamique* (*254,7*) et indol (253,5).

Alcools-Cétones et :

63. Alcools halogénés. — Opérer sur : acétol (147) et alc. É. dichloré (146).

64. Amines. — Opérer sur : acétol (147) et di. B̄. am. (138∽), diéth.-diam. (145,5).

65. Cétones. — Opérer sur : acétol (147) et acétylacétone (138), M. Ā. C. (144).

66. Dérivés halogénés. — Op. s. : acétol (147) et tétrachloréth. (120,8), br. éth. (131,5), chlorob. (131,8) br. propylène ord. (141,7), tétrachloréthane *s.* (146,25), i. Ā (147,5), bromoforme (148,3), bromob. (156,15) chlorotoluènes, *o.*, *p. m.* (159, 161,3; 162,3), trichlorhydrine (158).

67. Dérivés halogénés-Éthers sels. — Op. s. : acétol (147) et chloracét. M (129,5); dichloracét. M (143∽), chloracét. É (143,5), trichloracét. M (152), bromacét. É (158,2).

68. Dérivés halogénés-Oxydes. — Op. s. : acétol (147) et épibromhydrine (139∽), acétal chloré (156,8).

69. Éthers sels. — Op. s. : acétol (147) et but. P (143), lact. M (144,8), isobut. B̄ (147,5), lact. É (155), but. B̄ (157).

70. Hydrocarbures. — Op. s. : acétol (147) et É. b. (136,15), xylènes *p.*, *m.*, *o.* (138,2; 139,0; 142,6), φ. acétylène (142), φ. éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), pinène α (155,8).

71. Nitriles. — Op. s. : acétol (147) et valéronitrile iso (141,5), capronitrile (155).



72. Oxydes. — Op. s. : acétol (147) et anisol (153,85).

73. Substances diverses. — Op. s. : acétol (147) et pyrazoline (144) et sélénoxène (154).

74. Alcools halogénés et Aldéhydes.

Dichlorhydrine α (M 129; *E 174,5*) (Lecat).

Ald.benzoïq.(F-25)	**179,2**	**<174***	**>85**	**>82**	—	**85 : 0,3∽**	*Défaut de dichl. Ref.	[814]

Opérer sur : *hydr. chloral* (97,5) et ald. $\overline{A}$ (92,7), croton. α (102,15); *alc. É. chloré* (130∽) et parald. (124); *P. chloré* (161∽) et furfurol (161,5); *dichlorhydrine* β (183) et M. furfurol (184), tétrahydrobenzald. (187); *monochlorhydrine* α (213) et citronellal (206∽).

75. Alcools halogénés et Aldéhydes halogénées.

Opérer sur : *alc. É. chloré* (130∽) et dichlorbromacétald. (126); *P. chloré* (161∽) et B. chloral (164); *dichlorhydrine* α (174,5) et bromal (174).

76. Alcools halogénés et Amines.

Dichlorhydrine β (M 129; δ 1,3799; *E 183*) (Lecat).

Aniline (M 93; F-6,2)	**184,35**	**181∽**	Non dosé. Action chimique sensible à l'ébullition.	[815]

Opérer sur : *hydrate chloral* (97,5) et tri. É. am. (89,4), É. hydrazine (100); *alc. É. chloré* (130) et hexylam. (129∽); *É. dichloré* (146) et di. $\overline{B}$. am. (138∽), diéth.-diam. (145,5); *P chloré* (161∽) et putrescine (159); *dichlorhydrine* α (174,5) et di. $\overline{A}$. am. (178), cadavérine (178,5); *dichlorhydrine* β (183) et cadavérine (178,5), di. M. aniline (194,05); *monochlorhydrine* α (213) et di. M. toluidine *p.* (209,5), di. É. aniline (216,5).

77. Alcools halogénés et Cétones.

Dichlorhydrine α (M 129; δ 1,40∽; *E 174,5*).

M. hexylc. (M 128). .	173	Azéotropisme douteux. Ut. 10 gr. cétone. Refaire en >. Lecat.	[816]

Monochlorhydrine α (*E 213*).

Camphre (M 152) . .	208,9	Pas azéotropisme. Assez net. Lecat.	[817]

Opérer sur : *hydr. chloral* (97,5) et M. $\overline{P}$. c. (94), di. É. c. (102,25); *alc. É. chloré* (130∽) et R. pentanone (130,3), ox. mésityle (130,5); *É. dichloré* (146) et acétylac. (138), M. $\overline{A}$. c. (144), di. P. c. (144∽); *dichlorhydrine* α ou β (174,5; 183) et É. acétylac. (178,5), R. heptanone (179,5); *monochlorhydrine* α (213) et menthone (207), É. φ. c. (215).

78. Alcools halogénés et Cétones-Éthers sels.

Opérer sur ; *dichlorhydrines* α (174,5) et acétylacét. M (169,5∽); —β (183) et acétylacét. É (180,7), M.— (186,8).

79. Alcools halogénés et Cétones halogénées.

Opérer sur : *dichlorhydrines* : α (174,5) et trichlorac. (171), dichlorac. *s.* (172,5); —β (183) et tétrachlorac. (183); monochlorhydrine α (213) et perchlorac. (203).

80. Alcools halogénés et Dérivés halogénés.

Hydrate de chloral (M 165,4; F 57; *E 97,5*).

Chloroforme (θ 262,9)	61,2	Pas az. Assez net. Déterminer l'effet thermique de mixtion. Lecat.				[818]
Tétrachl.C (θ 283,2)	**76,75**	**76∽**	Opération sommaire*.	**10 : 1,3**	*Refaire. L.	[819]
Chlorobenzène (θ 360)	131,8	Pas az. Assez net. Mesurer l'effet thermique de mixtion. Lecat.				[820]

Dichlorhydrine α (M 129; *E 174,5*).

Tétrachloréthane *s.* .	146,25	*Pas azéotropisme.		5 : 0,2∽	*Net. Lecat.	[821]
Chl. benzyle (M 126)	**179,35**	**166,5**	Non dosé.	**75 : 2,5**	Ut. 10 gr. di. Ref. >. L.	[822]
Bromotoluène *o* .	**181,75**	***167,7**	Non dosé.	**75 : 2,7**	*Assez net. Lecat.	[823]

Dichlorhydrine β (M 129; δ 1,3799; *E 183*) (L.).

Chl. benzyle (F-39)	**179,35**	***171**	**40**	**40∽**	**† 1,212**	**3,8**	*Ut. 20 gr. di. 182,3. Ref.	[824]
Bromotoluène *o.* .	**181,75**	***171,6**	**45**	**51∽**	**† 1,4085**	**4,3**	*Id. id. Lecat.	[825]
Bromotoluène *p.* .	**185**	***173∽**	Non dosé. [† D'où : gr. dilatation !]				*Ut. 15 gr. di. 182,3. L.	[826]

Monochlorhydrine α (*E 213*).

Chl. benzyle (M 126).	179,35	179,2 ?	Az. douteux. Ut. 100 gr. chl. benzyle et 5 monochl. Ref. Lecat.	[827]

Conclusions. — Bien que les données expérimentales soient insuffisantes (on n'a constaté l'az. que dans 6 cas), on peut conclure que l'introduction d'halogènes dans les alcools ne diminue guère la propriété qu'ils ont d'être az. avec les dérivés halogénés d'hydrocarbures. Les phénomènes qui accompagnent la **mixtion** semblent aussi n'être que peu modifiés.



Opérer sur : *hydr. chloral* (*97,5*) et br. P (71,0), i, É (72,3), br. B. 3. (73,3), chl. éth. (83,7), trichloréth. (86,95), dichlorbrommétbane (90,2), br. B̄ (91,6), br. B (100,5), i. all. (102,0), i. P (102,4), chlorobr. éth. *s.* (106,7) bromacétol (115,3), i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8); *alc. É. dichloré* (*146*) et i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8), br. éth. (131,5), chlorob. (131,8), tétrachloréthane (146,25), bromoforme (148,3), bromob. (156,15), chlorotoluènes *o., p., m*, (159; 161,3; 162,3), trichlorhydrine (158), pentachloréthane (161,95), chl. benzyle (179,35); *dichlorhydrine α* (*174,5*) et br. propylène ord. (141,7), bromoforme (148,3), bromb. (156,15), trichlorhydrine (158), pentachloréthane (161,95), bromotoluène *p.* (185), perchloréthane (185); iodb. (188,5), br. benzyle (198,5); *dichlorhydrine β* (*183*) et bromob. (156,15), trichlorhydrine (158), chlorotoluènes *o., p., m.* (159; 161,3; 162,3); pentachloréthane (161,95), perchloréthane (185), iodb. (188,55), br. benzyle (198,5), chl. benzylidène (205,1), trichlorob. *1. 3. 5* (208,3), chl. bornyle (210); *monochlorhydrine α* (*213*) et bromotoluènes, *o. m., p.* (181,75; 184∞; 185,2), perchloréthane (185), iodb. (188,55), br. benzyle (198,5), chl. benzylidène (205,1), trichlorob. 1. 3. 5. (208,3), chl. bornyle (210), bibromob. *m.* (219), tribromhydrine (220).

81. Alçools halogénés et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

Op. s. : *hydr. chloral* (*97,5*) et chloropicrine (111,9); *alc. É. chloré* (*130∞*) et chlornitrométhane (122,5); *dichloré* (*146*) et bromnitrométhane (144∞)

82. Alcools halogénés et Dérivés halogénés-Éthers sels.

Opérer sur : *hydr. chloral* (*97,5*) et chlorform. É (93,1); *alc. É. chloré* (*130∞*) et chloracét. M (129,5); *É. dichloré* (*146*) et chloracét. É (143,5), α chlorprop. É (147), trichloracét. M (152); *P. chloré* (*161∞*) et trichloracét. M. (152), bromacét. É (158,2), trichloracét. É (167,5); *dichlorhydrine α* (*174,5*) et trichloracét. É (167,5), chloracét. B̄ (170), α bromisobut. É (178); *dichlorh. β* (*183*) et α bromisobut. É (178), chloracét. Ā (190,5).

83. Alcools halogénés et Dérivés halogénés-Oxydes.

Opérer sur : *hydr. chloral* (*97,5*) et chlorméthylal (95), ox. M. dichloré (105); *alc. É. chloré* (*130∞*) et ox. M. tétrachloré *s.* (130), épichlorhydrine β (133); *P. chloré* (*161∞*) et acétal chloré (156,8); *dichlorhydrines α* ou *β* (174,5; 183); et acétal dichloré (183,5).

84. Alcools halogénés et Dérivés halogénés-Phénols.

Opérer sur : *dichlorhydrines : α* (*174,5*) et *o.* chlorphénol (175,5); — *β* (*183*) et *p.* fluorphénol (187); *monochlorhydrine α* (*213*) et *m.* chlorphénol (214), *p.* chlorphénol (217). — *Remarque* : Il est difficile de prévoir si l'az. sera ici de 1re ou de 2e espèce.

85. Alcools halogénés et Dérivés nitrés.

Monochlorhydrine α (*E 213*) (Lecat.).

Nitrobenzène . . .	**210,85**	***208∞**	Non dosé.	**30 : 4,5**	*Ut. 7 gr. chl. Ref. en>.	[828]

Opérer sur : *hydr. chloral* (*97,5*) et nitrométhane (101,2); *alc. É. chloré* (*130∞*) et nitroéthane (114,5), nitropropane β (118,5), α (131); *É. dichloré* (*146*) et nitropropane α (131); *dichlorhydrine β* (*183*) et nitro. R. hexane (205,5); *monochlorhydrine α* (*213*) et nitro. R. hexane (205,5), nitrotoluène *o.* (222,3∞).

86. Alcools halogénés et Dérivés nitrés-Phénols.

Opérer sur : *dichlorhydrine β* (*183*) et nitrophénol *m.* (194); *monochlohydrine α* (*213*) et nitrophénol *o.* (214). — *Remarque* : Il est difficile de prévoir si éventuellement l'az. serait de 1re ou de 2e espèce.

87. Alcools halogénés et Dérivés sulfurés.

Opérer sur : *hydr. chloral* (*97,5*) et s. É (92,5); s. M, P (93,5); *alc. É. chloré* (*130∞*) et s. all. (138,7∞); *P. chloré* (*161∞*) et propylène-merc. (162∞); *dichlorhydine* : α (174,5) et thiophénol (170), s. B̄ (171); — *β* (*183*) et tétra M. thiophène (183), s. M, φ (187,5); *monochlorhydrine α* (*213*) et s. Ā (213∞).

88. Alcools halogénés et Éthers sels.

Hydrate de chloral (M 165,4; F 57; *E 97,5*) (L.).

Acét. É (M 88; π 38,0)	77,05	Pas azéotropisme.	Phén. de mixtion ?	Très net. Lecat.	[829]
Acét. P (F — 92). .	101,55	**96,5∞** | Non dosé.	Id.	Ut. 30 gr. h. 97,3-97,7. Ref. L.	[830]

Dichlorhydrine α (M 129; *E 174,5*) (L.).

Oxal. M (F 54). . .	**163,3**	***162**	**15∞**	**13∞**	Phén. de mixtion ?	*Assez net. Lecat.	[831]
Lact. P (M 132) . .	**171,7**	***170∞**	Non dosé. Étud. le phén. de mixtion!			*Ut. 11 gr. lact. Ref. L.	[832]
Oxal. É (F — 40,6) .	**185,0**	**<173,5**	>70	>73	—	**70 : 1,5** *Défaut de d., ut. 21 g.	[833]

Opérer sur : *hydr. chloral* (*97,5*) et carb. M (90,5), isobut. M (92,3), prop. É (99,1), but. M (102,75); *alc. É. dichloré* (*146*) et prop. B̄ (136,9), but. P (143), lact. M (144,8), isobut. B̄ (147,5), lact. É (155); *P. chloré* (*161∞*) et lact. É (155), but. B̄ (157), oxal. M (163,3), silic. É (165), lact. P (171,7); *dichlorhydrines* : α (*174,5*), et silic. É (165), oxal. M, É (173,7), but. Ā (178,6), malon. M (181), lact. B̄ (182,15), sulf. M (188,4); — *β* (*183*) et oxal. M, É (173,7), but. Ā (178,6), malon. M (181), lact. B̄ (182,15) oxal. M (185,0), sulf. M (188 4), carb. B̄ (190,3), fumar. M (192); *monochlorhydrine α* (*213*) et lact. Ā (202,4), carb. B (208), silic. P (209), benz. É (213), phosphate É (215), acét. benzyle (216), succin. E (216,5), fumar. É (218,5).



89. Alcools halogénés et Hydrocarbures. (L.)

Détermination de la conc. par dosage de l'halogène. Règle du point-milieu.

Hydrate de chloral (M165,4; F 57; *E97,5*).

R. hexane (M 84) .	80,75	*76	22∽	13∽	Phén. de mixtion?	*Assez net. LECAT.	[834]

Dichlorhydrine α (M 129; δ 1,40∽; *E174,5*).

Xylène *m.* (M 106) .	139,0	Pas azéotropisme. Très net!				5 : 0,7	LECAT.	[835]
Pinène α (M 136). .	155,8	*152	85	86∽	1,335	2	*Net. LECAT.	[836]
Camphène (F 58) .	158∽	*154	80	81∽	Phén. de mixtion?		*Assez net. LECAT.	[837]
Cymène (M 134) . .	175,3	*165	52	53	—	4	*Assez net. Ut. 10 gr. cy.	[838]
Carvène (M 136). .	177,8	*165,75	57	58	1,090	**3,5	*Très net. **36 : 3,0.	

Constaté nettement que la conc. varie en même temps que la pression. LECAT. [839]

Dichlorhydrine β (M129; δ 1,3799; *E183*).

Pinène α (M 136) . .	155,8	Azéotropisme douteux*.				10 : 1,5∽	*Ut. 5 gr. dichl. β. Ref. >.	[840]
Carvène (F—76,7).	177,8	*169,3	40	41∽	**1,015	4	*Net. **Vérifié.	[841]
Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas az. Assez net. Ut. 18 gr. dichlorhydrine 182,5—183. LECAT.						[842]

CONCLUSIONS. — Dans l'un des 6 cas d'az., l'écart atteint 9°5. Il semble que le maximé soit de 10° et que l'az. ne disparaisse que quand Δ atteint une trentaine de degrés en moyenne. La mixtion détermine une chute de temp. allant jusqu'à 4°. On voit ainsi que l'introduction d'halogènes dans les alcools ne modifie guère la manière dont ceux-ci se comportent, au point de vue az., vis-à-vis des hydrocarbures [cf. liste **58**].

OPÉRER SUR : *hydr. chloral* (*97,5*) et hexane *n.* (68,95), M.R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexène (82,75), isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45), M.R. hexane (101,8), di B (109,1), R. heptane (117,5), octane *n.* (125,8); *alc. É. dichloré* (*146*) et octane *n.* (125,8), É. b. (136,15), xylènes *p.*, *m.*, *o.* (138,2; 139; 142,6), ♀. éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), pinène α (155,8), camphène (158∽), di. $\bar{A}$ (160,25), mésitylène (164,0); *P. chloré* (*161∽*) et xylène *m.* (139,0), pinène α (155,8), di. $\bar{A}$ (160,25), mésitylène (164,0), pseudocumol (169), cymène (175,3), carvène (177,8); *dichlorhydr.* : α (*174,5*) et ♀. éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), di. $\bar{A}$ (160,25), mésitylène (164), pseudocumol (169), menthène (170,8), terpinène (181), $\bar{A}$. b. (193); — β (*183*) et di. $\bar{A}$ (160,25), mésitylène (164), pseudocumol (169), menthène (170,8), cymène (175,3), terpinène (181), $\bar{A}$. b. (193); *monochlorhydrine* α (*213*) et $\bar{A}$. b. (193), dihydronaphtaline (212), tri. É. b. *s.* (216), naphtaline (218,1).

90. Alcools halogénés et Nitriles.

OPÉRER SUR : *hydr. chloral* (*97,5*) et propion. (97,1), cyanure $\bar{P}$ (107,5); *alc. É. dichloré* (*146*) et capron. (155); *dichlorhydrine* β (*183*) et benzon. (191,3); *monochlorhydrine* α (*213*) et nitrile malonique (218,5).

91. Alcools halogénés et Oxydes.

OPÉRER SUR : *hydr. chloral* (*97,5*) et ox. M, $\bar{A}$ (90,9), acétal (104,5); *alc. É. dichloré* (*146*) ou *P. chloré* (*161∽*) et anisol (153,85); *dichlorhydrines* : α (174,5) et phénétol (171,5), ox. $\bar{A}$ (172,7), éther M. crésol *p.* (175,3), cinéol (176,3); — β (*183*) et pinol (183,8), ox. É, benzyle (185∽); *monochlorh.* α (*213*) et méthylal $\bar{A}$ (207,5), glycérinéther (207), éther di. M. résorcine (214,5), éther M. terpinéol (216).

92. Alcools halogénés et Oxydes-Phénols.

OPÉRER SUR : *monochlorhydrine* α (*213*) et gayacol (205,1), guéthol (216), créosol (221,5).

93. Alcools halogénés et Phénols (LECAT).

† Mixtion faite en partant de phénol solide. Opérer sur le liquide !

Dichlorhydrine α (M 129; *E 174,5*).

Phénol (M 94). . .	181,5	Pas azéotropisme. Très net.	†40 : 11,2*	*Dissolution lente.	[843]

Dichlorhydrine β (M 129; δ 1,3799; *E 183*).

Phénol (F 42,5). .	181,5	Azéotropisme douteux*.	50 : 12	*Ut. 14 gr. dichl. Ref. en >.	[844]

Monochlorhydrine α (M 94,5; *E 218*).

Crésol *p.* (F 36). .	201,8	Pas azéotropisme. Très net. LECAT.			[845]

CONCLUSIONS. — Il semble que ∇ = 1,5∽. Avec les phénols, les alcools donnent des isobares positives [liste **308**], les dérivés halogénés des isobares négatives [liste **198**]. Ces deux dernières fonctions se comportant ainsi en sens inverse, on conçoit que les substances qui les réunissent ne soient que rarement az. avec les phénols.

OPÉRER SUR : *monochlorhydrine* α (*213*) et $\bar{P}$. phénol (213,7).



94. Alcools halogénés et Substances diverses.

Opérer sur : *hydr. chloral* (97,5) et thioacét. M (95,5), chl. cacodyle (100); *alc. É. dichloré* (146) et pyrazoline (144); *P. chloré* (161∽) et thiocarb. É (161,5), tropidine (162); *dichlorhydrines* : α (174,5) et collidine α (178,5); — β (183) et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184), pyrazol (187); *monochlorhydrine* α (213) et propionamide (213), butyramide (216).

95. Aldéhydes entre elles.

Acétaldéhyde et Paraldéhyde. — Pas az. Isobare. Isotherme négative. Hollmann [225/6]. [846]

Opérer sur ; glyoxal (51) et ald. P (49), acryl. (52,4 ∽); ald. B (74) et tri. M. acétald. (74,3 ∽); caproïque (121) et parald. (124); M. furfurol (184) et ald benz. (179,2), tétrahydrobenzald. (187).

96. Aldéhydes et Aldéhydes halogénées.

Opérer sur : *ald. B* (74) ou *Ā* (92,7) et chloracétald. (85,3); bibr. acroléine (86,4); *Ā* (92,7) et *croton.* α (102,15) et chloral (97,75); *furfurol* (161,5) et B. chloral (164); *benzald.* (179,2) et bromal (174).

97. Aldéhydes et Amines (L.).

Ald. benz. (179,2) et Aniline (184,35). — Action chimique rapide. A la mixtion, poids égaux, à 21°, la temp. monte à 60°. La masse devient bientôt blanchâtre. La distillation est entravée par l'eau formée : R N. $\overline{H^2 + O}$. C H. R' (Réaction de Schiff). Il est probable que l'acide benz., formé par oxydation, agit comme condensateur. Il faudrait distiller sous pression réduite le mélange des constituants très purs. Lecat. [847]

Ald benz. (179,2) et Di. M. aniline (194,05). — Act. chimique très vive. Voir ci-dessus. [848]

Citral (226) et Di. É. aniline (216,5). — L'action chimique empêche de constater l'az. [849]

Conclusions. — Dans les 3 cas il y a action chimique à l'ébullition sous 1 atmos., mais les substances envisagées sont assez peu volatiles et l'on ne peut rien conclure en ce qui concerne les premiers termes des séries.

Opérer sur : *ald. E* (20,2) et É. am. (17); *P* (49) ou *glyoxal* (51) ou *acryl.* (52,4) et P. am. (49,7), di. É. am. (56); *Ā* (92,7) et tri. É. am. (89,4); *croton.* (102,15) et É. hydrazine (100); *parald.* (124) et propylène-diam. (119,5), hexylam. (129).

98. Aldéhydes et Cétones (Lecat).

Ald. acét. (M 44; π 62,96; *E 20,2*) (L.).

Acétone (π 52,2). . .| 56,35 | Pas azéotropisme. Très net. | 95 : 0∽ | Ut. 95 gr. ald. Lecat. [850]

Ald. croton. (F — 74,0; *E 102,15*).

Di. É. c. (δ 8335) . .	102,2	99∽	Difficulté : grande instabilité de l'aldéhyde. Opérer dans gaz	[851]
M. P. c. (M 86; δ 826)	102,25	< 99,5	inerte. Dosage et effet thermique de mixtion ?	[852]

Paraldéhyde (M 132,1; θ 286,0; F 10,5; *E 124*).

Ox. mésityle (M 98) .| 130,5 | Pas azéotropisme. Assez net. | 90 : 0,2∽ | Ut. 3 gr. ox. m. Ref. >. L. [853]

Ald. benz. (M 106; F — 25; *E 179,2*).

Fenchone (F 5) . . .| 193 | Pas azéotropisme. Très net. | 88 : 0∽ | Ut. 3 gr. fench. Lecat. [854]

Conclusions. — Les données sont douteuses et très insuffisantes. L'instabilité des aldéhydes est très défavorable à la précision des résultats. Toutefois, il semble qu'on puisse dire que l'az. est peu fréquent et que l'écart ne peut guère dépasser 3°.

Opérer sur : *ald. P* (49) ou *glyoxal* (51) ou *B̄* (63) et acétone (56,4); *B* (74) et M. É. c. (79,6); *Ā* (92,7) et biacétyle (87,5), M. P. c. (94), di. É. c. (102,2), M. P. c. (102,25); *croton.* (102,15) et M. pseudo. B. c. (106∽); *parald.* (124) et M. B. c. (116,85), É. P. c. (123); furfurol (161,5) et R. hexanone (156,7), *benzald.* (179,2) et M. hexylc. (173), É. acétylacétone (178,5), R. heptanone (179,5); *succin.* (202) et phorone (198), acétophénone (202); *citronellal* (206∽) et menthone (207); *citral* (226) et pulégone (221,5), B̄. φ. c. (229,5).

99. Aldéhydes et Cétones-Éthers sels.

Acétylacét. M (M 116; δ 1,046; *E 169,5∽*) (L.).

Furfurol (M 96). . . | 161,5 | Action chim. très sensible à l'ébull. Ut. 9 gr. furf. Ref. >, s. press. réd. [855]

Ald. benz. (M 106). . | 179,2 | Act. chim. rapide à l'ébullition*. |**50 : -0,5|** A 13°. * Départ d'alcool et condensation. Opérer sous pression réduite. Lecat. [856]

Acétylacét. É (M 130; δ 1,0465; *E 180,7*) (L.).

Ald. benzoïque . . .| 179,2 | Action chim. très vive à l'ébullition. |*50 : — 0,6|*A 13°. Vers 80°, la temp. se maintient quelque temps, l'alcool distillant, puis il y a ascension rapide et l'on dépasse bientôt 250°. Opérer sous pression réduite et dans atmosphère inerte. Lecat. [857]

Opérer sur : *acétylacét. É* (180,7) ou *M—* (186,8) et M. furfurol (184).



100. Aldéhydes et Cétones halogénées.

OPÉRER SUR : *ald croton.* (*102,15*) ou *parald.* (*124*) et acétone chlorée (119); *furfurol* (*161,5*) ou *benz.* (*179,2*) et trichlorac. (171) ou dichlorac. *s.* (172,5∽); *benz.* (*179,2*) ou *M. furfurol* (*184*) et tétrachlorac. (183); *succin.* (*202*) ou *citronellal* (*206∽*) et perchloracétone (203).

101. Aldéhydes et Dérivés halogénés (LECAT.)

Ald. É (M 44; π 62,96; F — 123,45; *E 20,2*).

Chl. É (δ 9214) . . .	14,0	< 9*	< 32	< 41	—	35 : 5∽	*Défaut de chl. Refaire.	[858]
Br. É (δ 1,5013; θ 236)	38,4	Pas azéotropisme. Net.				95 : 0,5∽	LECAT.	[859]

Ald. croton. (δ 1,033; F — 74,0; *E 102,15*).

Br. $\overline{B}$ (M 137)	91,6	Pas azéotropisme. Assez net.	5 : 0,4∽	LECAT.	[860]
J. P (δ 1,784)	102,4	<99.7	Difficulté d'isoler le mél. az. : instabilité de l'aldéhyde. L.		[861]

Paraldéhyde (M 132; θ 286,0; F 10,5; $δ^{15}$ = 998; *E 124*).

Br. $\overline{A}$ (δ 1,236) . . .	120,2∽	*118,5	24∽	26∽	1,173**	20 : 1	*Assez net. LECAT.	[862]
Tétrachloréth. . .	120,8	*118,75	32	37	1,375**	1,2***	*Très net. En l'absence de	

toute trace d'HCl dans le tétrachl., sinon la parald. se dépolymérise et il y a chute de temp. — ** Grande dilatation. *** 50 % : 1°5. [863]

Br. éth. (F 10,01) . .	131,5	Pas azéotropisme. Très net.	10 : 0,2	LECAT.	[864]
Chlorobenzène . . .	131,8	Pas az. Très net! Isob. rectil. ∽.	40 : — 2,1	LECAT.	[865]

Ald. benz. (M 106; F — 25; *E 179,2*).

Chl. benzyle. . . .	179,35	*177,9	50	54	—	—1	*Net. LECAT.	[866]
Bromtoluène *o*.. .	181,75	179,0∽	Non dosé. Difficulté : oxydabilité de l'aldéhyde. L.					[867]
Perchloréthane . . .	185	Pas azéotropisme. Net.				90 : — 0,1	LECAT.	[868]

CONCLUSIONS. — L'az., dont 6 cas ont été constatés, semble ne pouvoir exister (sauf peut-être pour les premiers termes) si Δ > 10. La mixtion produit, tantôt une chute, tantôt une élévation de temp. La grande oxydabilité des aldéhydes rend les opérations difficiles et fausse les résultats.

OPÉRER SUR : *ald. É* (*20,2*) et br. M (4,5), br. vinyle (15,8), chlorpropylène β (22,5), iodacétylène (30,5); *P* (*49*) ou *glyoxal* (*51*) ou *acryl.* (*52,4∽*) et br. É (38,4), dichlorméthane (41,8), i. M (42,6), chl. P (46,6), chl. B.3. (51), chl. éthylidène (57,5), dibromométhane (58,2); *B* (*63*) et dibromométhane (58,2), chloroforme (61,2), chl. $\overline{B}$ (68,85); *B* (*74*) et chl. $\overline{B}$ (68,85), br. P (71,0), i. É (72,3), br. B.3. (73,3), tétrachl. C (76,75); $\overline{A}$ (92,7) et fluorob. (85,2), trichloréth. (86,95), i. $\overline{P}$ (89,1), dichlorbromméthane (90,2), br. $\overline{B}$ (91,6), br. B (100,5); *croton.* α (*102,15*) et br. B (100,5), i. all. (102,0), i. P (102,4), chlorobr. éth. *s.* (106,7); *parald.* (*124*) et i. $\overline{B}$ (120), chlordibromméthane (124) chl. triméth. (125), i. A.3. (127,5); *furfurol* (*161,5*) et bromob. (156,15), chlorotoluènes *o.*, *p.*, *m.* (159; 161,3; 162,3), trichlorhydrine (158), pentachloréthane (161,95) et dichlorob. *m.*, *p.* (171,5; 173,5), i. éthylidène (178), i. méth. (180); *tétrahydrobenzald.* (*187*) et bromotoluène *p.* (185), iodb. (188,55), tétrabromméthane (189,5); *succin.* (*202*) ou *citronellal* (*206∽*) et chl. benzylidène (205,1); *citral* (*226*) et tribromhydrine (220).

102. Aldéhydes et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

OP. S. : *croton.* (*102,15*) et chloropicrine (111,9); *parald.* (*124*) et chlornitrométhane (122,5).

103. Aldéhydes et Dérivés halogénés-Éthers sels (LECAT).

Paraldéhyde (M 132; θ 286,0; F 10,5; *E 124*).

Chloracét. M	129,5	Azéotropisme douteux.	80 : 0,4	Ut. 10 gr. chl. Ref. >.	[869]

Furfurol (M 96; δ 1,185∽; *E 161,5*).

Dichloracét. É . . .	157,3∽	Pas azéotropisme. Assez net.	10 : 0,2∽	LECAT.	[870]

Ald. benz. (M 106; F — 25; *E 179,2*).

Trichloracét. É . . .	167,5	Pas azéotropisme. Très net.	10 : —0,3	LECAT.	[871]
Bromisobut. É α . .	178	Azéotropisme douteux.	40 : —0,7	Ut. 15 gr. br. Ref. en >. L.	[872]

OPÉRER SUR : *ald. B* (*63*) ou *B* (*74*) et chlorform. M (71,4); $\overline{A}$ (*92,7*) et chlorform. É (93,1); *furfurol* (*161,5*) et bromacét. E (158,2), chloracét. P (161,7∽); *tétrahydrobenzald.* (*187*) et chloracét. $\overline{A}$ (190,5); *succin.* (*202*) ou *citronellal* (*206∽*) et bromacét. $\overline{A}$ (207∽).

104. Aldéhydes et Dérivés halogénés-Oxydes.

OPÉRER SUR : *ald. P* (*49*) ou *glyoxal* (*51*) ou *acryl.* (*52,4*) ou $\overline{B}$ (*63*) et ox. M. chloré (59,5); $\overline{A}$ (*92,7*) ou *croton.* (*102,15*) et chlorméthylal (95), ox. M. dichloré (105); *parald.* (*124*) et épichlorhydrine α (116,45); *furfurol* (*161,5*) et acétal chloré (156,8); *benz.* (*179,2*) ou *M. furfurol* (*184*) et acétal dichloré (183,5); *succin.* (*202*) et acétal trichloré (197).



105. Aldéhydes et Dérivés halogénés-Phénols.

Opérer sur : *benzald.* (*179,2*) et *o.* chlorphénol (175,5); *tétrahydrobenzald.* (*187*) et *p.* fluorphénol (187).

106. Aldéhydes et Dérivés nitrés.

Ald. crotonique (M 70; F — 74,0; *E 102,15*).

Nitrométhane. . .	**101,2**	***99**	Non dosé.	**30 : 1∽**	*Assez net. LECAT.	[873]

Opérer sur : *parald.* (*124*) et nitropropanes : β (118,5∽), — α (131); *succin.* (*202*) ou *citronellal* (*206∽*) et nitro-R. hexane (205,0), nitrobenzène (210,85).

107. Aldéhydes et Dérivés sulfurés.

Opérer sur : *ald. P* (*49*) ou *glyoxal* (*51*) et CS^2 (46,25); *B̄* (*63*) et s. M, É (66,9), merc. P (67,5); *Ā* (*92,7*) et merc. B̄ (88), s. É (92,5); *parald.* (*124*) et merc. Ā (120); *M. furfurol* (*184*) et tétra. M. thiophène (183); *tétrahydrobenzald.* (*187*) et s. M, φ (187,5); *citral* (*226*) et thiophtène (225).

108. Aldéhydes et Eau.

Formol (M 30; F—92)	—21	Ce système se comporte comme (CS^2, C^2H^5OH).					MARILLER [*384*].	[874]
Acétald.(M44; π63∽)	20,2	Pas az. Pouvoir réfringent moléculaire.					HOMFRAY [*227*; *228*, p. 1434].	[875]
B. *n*.(δ 9107; F<-73)	74	Hé 65∽. Peu net. Refaire.					LECAT.	[876]
Paraldéhyde. . . .	124	*Hé 90.35	68 ald.	22	—	—0,7**	*Très net! **95 : —1,7 (homog.) LECAT.	[877]

Opérer sur : ald. P (49), glyoxal (51), croton. α (102,15), furfurol (161,5; T. C. D. 122,7).

109. Aldéhydes et Éthers sels (L.).

Ald. É (M 44; π 62,96; F — 123,45; *E 20,2*).

Form. M (π 59,25). .	31,9	Pas azéotropisme. Net. Mesurer l'effet thermique de mixtion! LECAT.	[878]

Ald. croton. (M 70; F — 74,0; *E 102,15*).

But. M (M102). . .	**102,75**	**< 101***	Non dosé.	**50 : —2** †	*Az. certain, malgré l'instabilité de l'ald. Opérer dans gaz inerte. Dosage difficile. † Mixtion à —6°. LECAT.	[879]

Paraldéhyde (M 132; δ_{15} = 998; F 10,5; *E 124*).

Acét. B̄ (δ 8921). . .	118,0	Pas azéotropisme.				20 : 0,2	Très net! LECAT.	[880]
But. É (M 116; π 30,24)	119,9	Pas azéotropisme. Très net!				40 : 0,3	LECAT.	[881]
Form. Ā (δ 894) . .	**123,6**	**122,5**	**47**	**43**	***945**	**† 0,9**	*Dilat.! † 50 : 1°. L.	[882]
Carb. É (M 118; δ 1,0)	126,0	Pas azéotropisme. Très net.				61 : 0,1	LECAT.	[883]

Furfurol (M 96; *E 161,5*) (L.)

Oxal. M (F 54). . .	**163,3**	***< 160,6**	**> 60**	**> 64**	*Défaut de furf., ut. 9 gr. Refaire en >. [884]

Benzald. (M 106; δ 1,0636; F — 25; *E 179,2*).

Isoval. B̄ (M 158) . .	168,7	Pas azéotropisme. Très net.	10 : —0,5 LECAT.	[885]
Lact. P (δ 1,0233). .	**171,7**	Pas azéotropisme. Peu net. Ut. 13 gr. lact. Refaire en >. LECAT.		[886]
Oxal. É (M 146) . . .	185,0	Pas az. Net, bien que l'acide agisse sur l'oxal. Mixt.: 60 : —1°8. LECAT.		[887]

Citral (M 152; δ 90; *E 226*).

Benz. P (M 164). . .	231,2	Pas azéotropisme. Net.	90 : 0∽*	*Ut. 18 g. citr. Ref. en >. L. [888]

Conclusion. — L'az. paraît rare entre aldéhydes et éthers-sels. Dans beaucoup de cas, l'instabilité de l'aldéhyde fausse les mesures, en élevant ε. Il convient d'opérer dans une atmosphère de gaz inerte, même pour étudier les phénomènes de mixtion. Des expériences complémentaires précises s'imposent.

Opérer sur : *ald. É* (*20,2*) et nitrite É (17,5): *P* (*49*) ou *glyoxal* (*51*) ou *acryl.* (*52,4*) et form. É (54,1), acét. M 57,0); *B̄* (*63*) et bor. M (65), nitrite B̄ (66,5); *B̄* (*74*) et acét. É (77,05); *Ā* (*92,7*) et carb. M. (90,5); isobut. M (92,3); *croton.* (*102,15*) et prop. É (99,1), acét. P (101,55), carb. M, É (109,2); *furfurol* (*161,5*) et but. B̄ (157), carb. É, B̄ (160,1), prop. Ā (160,3), silic. É (165); *benzald.* (*179,2*) et but. Ā (178,6), malon. M (181,5), lact. B̄ (182,15); *M. furfurol* (*184*) ou *tétrahydrobenzald.* (*187*) et lact. B̄ (182,15), oxal. É (185,0), sulf. M (188,4), carb. B̄ (190,3); *succin. M* (*202*) et malon. É (198,9), benz. M (199,55), lact. Ā (102,4); *citronellal* (*206∽*) et carb. B (208), acét. benzyle (215,6).

110. Aldéhydes et Hydrocarbures (LECAT).

Ald. É (M44; π 62,96; *E 20,2*).

Isopentane(π32,93)	**27,95**	*** 17∽**	Non dosé.	**85 : 2°**	*Ut. 7 g., 5 isop. 27,9-28,3. L. [889]
Pentane *n* (π 33) . .	36,15	Azéotropisme douteux.		95 : 1∽	Ut. 5 g., pent. 35,7-36,1. L. [890]

Ald. croton. (M 70; F — 74,0; *E 102,15*).

Benzène (π 47,89) . .	80,2	Pas azéotropisme. Net.	† 5 : 0,5∽	LECAT.	[891]
Toluène (F—94,5).	**110,65**	† **101∽** | Non dosé. † Faussé par altération de l'aldéhyde.		LECAT.	[892]

Paraldéhyde (M 132; θ 286,0; F 10,5; *E 124*).

Toluène (π 41,6) . .	110,7	Pas azéotropisme. Très net.	25 : 0,1	LECAT.	[893]
É. b. (136,15), Xylène *m.* (139,0). Pas azéotropisme. Très net!			90 : <0,1	L.	[894/5]

Furfurol (M 96; δ 1,185∽; *E 161,5*).

Pinène α (δ 876∽)	**155,8**	**153**	Assez net. Ut. pinène 155,8 — 156,0 et furf. 161,4 — 161,6. L.	[896]

Benzald. (M 106; δ 1,0636; F — 25; *E 179,2*).

Cymène (δ 8723) . .	**175,3**	***171**	**† 28**	**33**	**928**	**1,7**	*Assez net. LECAT.	[897]
Carvène (δ 8585). .	**177,8**	***171,2**	**† 43**	**49**	**9382**	****2,1**	*Très net. † Dosé par approx. success.; par bisulfite, par le tracé d'un arc de δ [et par mesure du pouvoir rotatoire]. ** 50 : 2,3. L.	[898]

Citral (M 152; δ 0,9; *E 226*).

Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Assez net. LECAT.	[899]

CONCLUSIONS. — On a constaté l'az. pour 5 systèmes (aldéhydes, hydrocarbures). L'instabilité des ald. rend les chiffres assez douteux. Toutefois, si l'on met à part l'ald. acétique (très volatile) et la paraldéhyde (de nature un peu spéciale), on est amené à penser que l'écart peut atteindre 7 à 8° et que ∇ dépasse 10°∽. La chute réelle de temp. par mixtion est probablement diminuée par l'oxydabilité des ald. Il convient, en tous cas, d'opérer en milieu inerte.

OPÉRER SUR : *ald. É (20,2)* et butane (0,6), tétra. M. méthane (9,3), M. allène (18,5), $\bar{P}$. éth. (22,5), isoprène (34,1); *P (49)* ou *glyoxal (51)* ou *acryl. (52,4∽)* et isoprène (34,1), pentane *n.* (36,15), tri. M. éth. (37,2), pentaméth. (50), diallyle (60,2); *B (63,5)* et pentaméth. (50), di. $\bar{P}$ (58,2), hexane *n.* (68,95), M. R. pentane (72,5); *B (74)* et hexane *n.* (68,95), M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1. 3. (80,8), R. hexène (82,75); *$\bar{A}$ (92,7)* et b. (80,2), R. hexène (82,75), isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8); *croton. (102,15)* et isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8); di. $\bar{B}$ (109), R. heptane (117,5); *furfurol (161,5)* et nonane *n.* (149,5), di. $\bar{A}$ (160,25), mésitylène (164,0); *benzald. (179,2)* et mésitylène (164,0), pseudocumol (169), menthène (170,8), terpinène (181), $\bar{A}$. b. (193); *M. furfurol (184)* ou *tétrahydrobenzald. (187)* et carvène (177,8), terpinolène (185); *succin. (202)* et $\bar{A}$. b. (193).

111. Aldéhydes et Nitriles.

OPÉRER SUR : *ald. É (20,2)* et formon. (26,1); *B (74)* ou *$\bar{A}$ (92,7)* et acéton. (81,6); *$\bar{A}$ (92,7)* ou *croton. (102,15)* et propion. (97,1); *parald. (124)* et butyron. (118,5); *furfurol (161,5)* et capron. (155); *M. furfurol (184)* ou *tétrahydrobenzald. (187)* et benzonitrile (191,3).

112. Aldéhydes et Oxydes.

Ald. benz. (*179,2*) et Cinéol (176,3). Pas azéotropisme. Action chim. sensible à l'ébullition. LECAT.	[900]

OPÉRER SUR : *ald. É (20,2)* et ox. éth. (12,5); *furane (31,7)*, ox. É (34,6); *P (49)* et méthylal (42,3); *B (63,5)* et ox. É. P (63,6); *B (74)* et ox. M, B (70,5), ox. tri. M. éth. (75,5); *$\bar{A}$ (92,7)* et ox. P (90,7), ox. M, $\bar{A}$ (90,9); *parald. (124)* et ox. $\bar{B}$ (122,3); *benzald. (179,2)* et éther M. crésol *m.* (177,2), pinol (183,8); *M. furfurol (184)* et pinol (183,8), ox. É, benzyle (185∽); *succin. (202)* ou *citronellal (206∽)* et ox. E, isobornyle (203,5), vératrol (205,5); *citral (226)* et safrol (232).

113. Aldéhydes et Substances diverses.

OPÉRER SUR : *ald. É (20,2)* et CNCl (15,5); *B (63)* et CNBr (61,3); *$\bar{A}$ (92,7)* et pyrroline (90,5), thiacét. M (95,5); *croton. (102,15)* et chl. cacodyle (100), pipéridine (105,7); *furfurol (161,5)* et thiocarb. É (161,5), tropidine (162); *benzald. (179,2)* et collidine α (178,5); *M. furfurol (184)* et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184), *tétrahydrobenzald. (187)* et pyrazol (187); *citral (226)* et acétamide (222).

Aldéhydes halogénées et :

114. Cétones. — Voir *Table II* (liste **311**).

115. Cétones-Éthers sels. — Op. s. : *B. chloral (164)* ou *bromal (174)* et acétylacét. M (169,5).

116. Cétones halogénées. — Op. s. : *B. chloral (164)* ou *bromal (174)* et tri.- (171), dichlorac. *s.* (172,5).

117. Dérivés halogénés.

Chloral (M 174,4; δ 1,547; F — 57,5; *E 97,75*) (L.).

Br. $\bar{B}$ (M 137; F — 100)	96,6	Az. douteux; voisinage de la limite.		10 : —0,7	LECAT.	[901]
J. all. (δ 1,867∽) . .	**102**	*** 97,2∽**	Non dosé.	**56 : —2**	*Ut. prod. impurs. Ref. L.	[902]
J. P (δ 1,784∽). . .	**102,4**	*** 97,3∽**	Non dosé.	**60 : —1,8**	*Ut. prod. impurs. Ref. L.	[903]



B. chloral (M 175,5; δ 1,415∽; *E 164*) (Lecat).

Trichlorhydrine. . .	158	Azéotropisme douteux*.	10 : —0,5	*Ut. 2 gr. B.chl. Ref.	[904]

Opérer sur : *chloracétald.* (*85,3*) et chl. éth. (83,7), fluorn. (85,2), trichloréth. (86,95) dichlorbromméthane (90,2); *B. chloral* (*164*) et chlorotoluène *p.* (161,3), *m.* (162,3), pentachloréthane (161,95); *bromal* (*174*) et br. triméth. (167∽), dichlorob. *p.* (173,5), chl. benzyle (179,35).

118. Dérivés halogénés-Éthers sels. — Op. s. : *chloral* (*97,75*) et chlorform. É (93,1); *B.* — (*164*) et bromacét. E (158,2), chloracét. P (161,7), trichloracét. (167,5); *bromal* (*174*) et chloracét. B̄ (170), bromisobut. É α (178).

119. Dérivés halogénés-Oxydes. — Op. s. : *chloral* (*97,75*) et chlorméthylal (95), ox. M. dichloré (105); *B. chloral* (*164*) et acétal chloré (156,8).

120. Dérivés nitrés. — Op. s. : *chloral* (*97,75*) et nitrométhane (101,2); *bromal* (*174*) et nitrohexane 2. (176); *M. chlorbenzald.* (*211∽*) et nitrobenzène (210,85).

121. Dérivés sulfurés. — Op. s. : *chloracétald.* (*85,3*) et thiophène (84), merc. B̄ (88); *chloral* (*97,75*) et s. É (92,3); *B. chloral* (*174*) et thiophénol (170), s. B̄ (171).

122. Eau. — *Chloral* (*97,75*). Azéotropisme. Christensen [*94*]. Léopold [*340*]. [905]

Op. s. : chloracétald. (85,3), bibr. acroléine (86,4).

123. Éthers sels. — Voir *Table II* [*2093/4*].

124. Hydrocarbures. — Op. s. : *chloracétald.* (*85,3*) et R. hexène (82,75), R. hexadiène 1.4., (85,5∽), isoheptane (90,3); *chloral* (*97,75*) et isoheptane (90,3); heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8); *B. chloral* (*164*) et di. Ā (160,25); mésitylène (164,0); *bromal* (*174*) et pseudocumol (169), menthène (170,8), décane *n.* (173), cymène (175,3), carvène (177,8).

125. Nitriles. — Op. s. : *chloracétald.* (*85,3*) et acétonitrile (81,6); *chloral* (*97,75*) et propion. (97,1).

126. Oxydes. — Op. s. : *chloracétald.* (*85,3*) et ox. pentaméth. (81,5); *chloral* (*97,75*) et acétal (104,5); *bromal* (*174*) et ox. M, benzyle (170,5), phénétol (171,5), ox. Ā (172,7), cinéol (176,3).

127. Substances diverses. — Op. s. : *chloracétald.* (*85,3*) et tellurure M (82), formaldoxime (84), pyrrolidine (88); *chloral* (*97,75*) et thioacét. M (95,5), chl. cacodyle (100); *B. chloral* (*164*) et thiocarb. É (161,5), tropidine (162).

128. Amines entre elles.

Di. M. aniline (194,05) et M. aniline (196,1). Pas az. Effet thermique de mixtion : nul. Très net. Lecat. [906]
É. aniline (206,05) et di. É. aniline (216,5). Voir : Golodetz [*197*, p. 451]. [907]

Op. s. : di. Ā. am. (178) et cadavérine (178,5); benzylam. (184) et aniline (184,35); camphylam. (195) et di. M. aniline (194,05), M. aniline (196,1).

129. Amines et Cétones.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Propylam. (M 59; θ 218; π 50; *E 49,7*).

Acétone (π 52,2). .	**56,25**	***48,5**	**80∽**	**80∽**	—	**2**	*Assez net. Lecat.	[908]

Di. É. am. (M 73; θ 223; π 40; $\delta_{15}^{15} = 7105$; F—44; *E 56*).

Acétone (M 58) . .	56,1	51,39*	†61,79	56,21	*†δ_{15}^{15}=74066	62 : 3,2	*Sous 761 mm,5. †Dosage chim.
(δ 81249)		et en interpolant à l'aide de la densité. †*Dilatation : 0,1 %. — *N. B.* — *E* (di.)					
(π 52,2)		= 55,5. — Isoth. du type 8 du n° 40 du texte. Marshall [*387*, pp. 1373/4].					
(θ 232,6)	**56,25**	***51,5**	**62**	**56,5**	δ_4^0 : 7415	**3,3**	*Net. Lecat. [909]
M. É. c. (δ 82550) . .	79,6	Azéotropisme douteux. Ut. 9 gr. di. É. Ref. en >.					Lecat. [910]

Isobutylamine (M 73; δ 740∽; *E 68,5*) (Lecat).

Acétone (F—94,3).	**56,25**	***56∽**	**15∽**	**12∽**	—	**15 : 1,5**	*Ut. 3 gr. am. Ref. >. L.	[911]

Tri. É. am. (M 101; θ 267; π 30; *E 89,4*).

M. É. c. (F—86,35).	**79,6**	**79,2∽**	Non dosé. Ut. 5 gr. tri. É. amine. Refaire en >. Lecat.	[912]

Aniline (M 93; θ 425,65; π 52,35; F—6,2; *E 184,35*).

Acétone (M 58) . . .	(56,35)	Chaleur de mixtion exprimée en calories.		Timofeëv [*625*].	[913]
Fenchone (M 152) . .	193	Pas azéotropisme. Net.	90 : 0,5∽	Lecat.	[914]

Di. M. aniline (M 121; θ 414,4; π 35,75; *E 194,05*).

Fenchone (δ 963) .	**193**	***191**	**35∽**	**40∽**	—	**40 : 2∽**	*Assez net. Lecat.	[915]
Acétophénone. . . .	202	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0,2∽	Lecat.	[916]



Paratoluidine (M 107; F 45; *E 200,3*).

Acétophénone . .	**202**	**199∽**	Non dosé. Ut. 7 gr. acétoph. Refaire en plus grand. LECAT.		[917]
Menthone (207∽), Camphre (208,9). Pas azéotropisme. Net. LECAT.					[918/9]

Orthotoluidine (M 107; F — 24,4; *E 200,7*).

Camphre (F 176,4). .	208,9	Pas azéotropisme. Très net. Mesurer effet therm. mixtion. LECAT.	[920]

Éthylaniline (M 121; θ 425,4; F — 63,5; *E 206,05*) (L.).

Menthone (M 154).	**207∽**	*< 205	**60∽**	**66**	*Assez net. LECAT.	[921]
Camphre (M 152) . .	208,9	Azéotropisme douteux. Ut. 20 gr. éthylaniline. Ref. en >. LECAT.				[922]

* CONCLUSIONS. — Le plus grand écart constaté dans les 7 systèmes az. est 4,5 et il a lieu quand $\Delta = 0$∽. On peut poser ∽ $\nabla = 20$; ce chiffre est peut-être un peu trop fort pour les termes supérieurs. La mixtion provoque une chute de temp. moyenne, comme l'écart.

OPÉRER SUR : *P. am.* (*49,7*) et M. É. c. (79,6); *di. M. hydrazine* (*63,5*) et acétone (56,2), M. É. c. (79,6); *tri. É. am.* (*89,4*); et biacétyle (87,5), M. P̄. c. (94), di. É. c. (102,2), M. P. c. (102,25); *É. hydrazine* (*100*) et M. P̄. c. (94), di. É. c. (102,2), M. P. c. (102,25); pinacoline (106∽); *di. P. am.* (*110*) et di. É. c. (102,2); M. P. c. (102,25); pinacoline (106∽), M. B̄. c. (116,85); *éth.-diam.* (*116∽*) et di. É. c. (102,2), M. P. c. (102,25), M. B̄. c. (116,85), É. P. c. (123), R. pentanone (130,3), ox. mésityle (130,5). *di. B̄. am.* (*138∽*) et R. pentanone (130,3), ox. mésityle (130,5); *pipérazine* (*145,5*) et acétylac. (138), M. Ā. c. (144), di. P. c. (144∽), R. hexanone (156,7); *putrescine* (*159*) et R. hexanone (156,7); *di. Ā. am.* (*178*) ou *cadavérine* (*178,5*) ou *benzylam.* (*184*) et M. hexylc. (173), É. acétylac. (178,5); R. heptanone (179,5); *aniline* (*184,35*) et É. acétylac. (178,5), R. heptanone (179,5); *di. M. aniline* (*194,05*) ou *M. aniline* (*196,1*) ou *p. toluidine* (*196,1*) et acétonylac. (194,3), phorone (198); *toluidines o.* ou *m.* (*200,7*; *202∽*) et fenchone (193), acétophénone (202), menthone (207); *É. aniline* (*206,05*) ou *di. M. toluidine p.* (*209,5*) et phorone (198), acétophénone (202), E. φ. c. (215); *di. É. aniline* (*216,5*) ou *P. aniline* (*222*) et pulégone (221,5), *mésidine* (*229,5*) et B̄. φ. c. (229,5).

130. Amines et Cétones halogénées.

OPÉRER SUR : *éth.-diam.* (*116∽*) ou *propylène-diam.* (*119,5*) et acétone chlorée (119); *di. Ā. am.* (*178*) ou *cadavérine* (*178,5*) et trichlorac. (171), dichlorac. *s.* (172,5), tétrachlorac. (183); *benzylam.* (*184*) ou *aniline* (*184,35*) et tétrachlorac. (183); *É. aniline* (*206,05*) et perchlorac. (203).

131. Amines et Dérivés halogénés.

Dosage à l'aide de HCl. Approxim. successives. Règle du point-milieu.

Diéthylam. (M 73; θ 223; π 40; δ^{15}_{15} : 7105; *E 56*). (LECAT.)

Br. É (M 109; π 53,8).	38,4	Azéotropisme douteux.*				5 : 1∽	*Ut. 4 gr. di. Ref. >.	[923]
Chl. éthylidène. .	57,5	*52	55∽	62∽	905	3∽	*Assez net. Ut. 9 gr. di.	[924]

Aniline (M 93; δ 1,0388; θ 425,65; π 52,35; F — 6,2; *E 184,35*).

Chloroforme (π 53,8)	(61,2)	Chaleur de mixtion en calories. TIMOFEÉV [625].						[925]
Tétrachl. C (M 154).	(76,75)	Isoth. : ZAWIDZKI [726], KRULLA [286]. Pas az. HOLLEY, *al.* [223]. — TIMOF.						[926]
Chl. benzyle (M 126,5)	179,35	Mixtion. 50 % : 2°7. — Action chimique. Vapeurs blanches. En quelques minutes, à temp. ord., la masse devient solide, puis la temp. s'élève spontanément et la masse redevient liquide homogène. En chauffant, HCl se dégage et il se forme un solide, la benzylaniline de formule $C^6H^5NH. CH^2. C^6H^5$. — Opérer sous pression réduite! LECAT.						[927]
Bromtoluène *o*. .	**181,75**	***178,65**	**●37**	**53∽**	**⊙1,229**	**† 4,5**	*Net! ● Par δ. † 50 : 3,3. L.	[928]
Bromtoluène ***p***. .	**185**	***180,3**	**60∽**	**74∽**	**⊙1,141**	**60 : 4,7**	*Très net. LECAT.	[929]
Iodb. (M 203,9). . .	**188,55**	**< 182,6***	**<85**	**<56**	—	**85 : 2,5**	*Défaut. d'i. Ref. L.	[930]
Br. benzyle (M 171).	198,5	Action chim. très rapide. à l'ébull.				90 : 1	Cf. [927]. LECAT.	[931]

⊙ Grande dilatation !

DiM. aniline (M 121; δ 9553; θ 414,4; π 35,75; F 2,5; *E 194,05*) (L.).

Chl. benzyle (F — 39).	179,35	Action chim. rapide à l'ébullition. Cf. [927]. Mixtion : 10 % : 0°8. L.					[932]
Bromotoluène *o* . . .	181,75	Pas azéotropisme. Assez net*.			10 : 1,5	*Ut. 30 gr. br. toluène *o*.	[933]
Bromotoluène ***p*** .	**185**	***184**	Non dosé.	**1,36**	**10 : 1,8**	*Peu net.	[934]
Iodb. (δ 1,86059). .	**188,55**	***187**	**15∽** | **23∽**	**1,602**	**20 : 3**	*Net. LECAT.	[935]
Br. benzyle (δ 1,470).	198,5	Action chimique très rapide à l'ébullition. Cf. [927]. LECAT.					[936]

M. aniline (M 107; δ 1,001∽; θ 428,6; *E 196,1*) (L).

Iodb. (M 203,9) . .	**188,55**	**188,0** | Non dosé. Ut. 18 gr. iodb. Refaire en plus grand. LECAT.	[937]
Br. benzyle (M 170,9).	198,5	Action chim. très rapide à l'ébullition. Cf. [927]. Op. sous faible press.	[938]
Chl. benzylidène. . .	205,1	Id. Id. Cf. [927]. | LECAT.	[939]

Toluidine p. (M 107; F 45; *E 200,3*) (L.).

Br. benzyle (δ 1.470).	198,5	Action chim. très rapide à l'ébullition. HBr se dégage. Cf. [927].	[940]
Chl. benzylidène. . .	205,1	Action chim. très rapide à l'ébullition. HCl se dégage. Cf. [927].	[941]
Trichlorob. 1.3.5.	**208,3**	**199∞** | Non dosé. Ut. 6 gr. trichl. b. 207—209. Refaire. LECAT.	[942]

Éthylaniline (M 121; θ 425,4; F —63,5; *E 206,5*).

Chl. benzylidène. . .	205,1	Action chimique rapide. Cf. [927].			50 : 1*	*Mixtion à 0°. LECAT.	[943]
Trichlorob. 1.3.5.	**208,3**	***203**	**35**	**44**		*Assez net. L.	[944]

Diéthylaniline (M 149; F—38,5; *E 216,5*).

Tribromhydrine .	**220**	**<215***	**<85**	**<52**	—	85 : 1,7∞	*Défaut de tri. Ref. L. [945]

CONCLUSIONS. — Le plus grand écart constaté dans les 10 cas d'az. est 4°. Il ne semble pas que cette valeur puisse être beaucoup dépassée, sauf peut-être pour des constituants gazeux à temp. ordinaire et de points d'ébullition très rapprochés. Il est peu probable que ∇ > 10. La mixtion produit une chute de temp. allant jusqu'à 5° et détermine une dilatation très prononcée. — Les amines aromatiques réagissent énergiquement avec les dérivés halogénés substitués en chaînes latérales; dans ces cas il y aurait lieu de distiller sous pression très réduite.

OPÉRER SUR : *É. am.* (*16,6*) et br. M (4,5), chl. É (13,3), chlorpropylène β (22,5); *P. am.* (*49,7*) et br. É. (38,4), dichlorméthane (41,8), i. M (42,6), chl. P (46,6), chl. B. 3. (51,6), chl. éthylidène (57,5); *di. É. am.* (*56*) et chl. P (46,6), chl. B. 3. (51,6), chlorofor. (61,2); *B. am.* (68) et chl. éthylidène (57,5), chloroforme (61,2), chl. B̄ (68,85), br. P (71,0), i. E (72,3), br B. 3. (73,3); *tri. É. am.* (*89,4*) et tétrachl. C (76,75) et chl. éth. (83,7) trichloréth. (86,95), dichlorbrom. méthane (90,2) br. B̄ (91,6), br. B (100,5); *di. P. am.* (*110*) et chlorobr. éth. s. (106,7), trichloréthane as. (113,5), bromacétol (115,3); *éth.-diam.* (*116∞*) et trichloréthane as. (113,5), bromacétol (115,3∞), i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8); *hexylam.* (*129∞*) et i. B (129,6), br. éth. (131,5), chlorob. (131,8); *di. B. am.* (*138∞*) et chlorob. (131,8), dichlordibrommméthane (135∞), chlor—i. éth. (140), br. propylène ord. (141,7); *pipérazine* (*145,5*) et br. propylène ord. (141,7), tétrachloréthane s. (146,25), bromoforme (148,3); *putrescine* (159) et bromoforme (148,3), bromob. (156,15), chlorotoluènes o., p., m., (159; 161,3; 162,3), trichlorhydrine (158) pentachloréthane (161,95); *di. Ā. am.* (*178*), ou *pentaméth.-diam.* *178,5*) et dichlorob. p., o. (173,5; 179), i. éthylidène (178), bromotoluènes o., m., p. (181,75; 183,7∞; 185), perchloréthane (185); *benzylam.* (*184*) et bromotoluènes o., m., p. (181,75; 184∞; 185), perchloréthane (185), iodb. (188,55), tétrabrommméthane (189,5); *aniline* (*184,35*) et perchloréthane (185), tétrabromméthane (189,5); *di. M. aniline* (*194,05*) ou *M. aniline* (*196,1*) et tétrabrommméthane, chlorbromb. p. (196,5), br. tétraméth. (198); *toluidines p., o.* (*200,3; 200,7*) et chlorbromb. p. (196,5); *É. aniline* (*206,05*) et chl. bornyle (210); *di. É. aniline* (*216,5*) et bibr. b. m. (219).

132. Amines et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

OPÉRER SUR : *di. P. am.* (*110*) et chloropicrine (111,9); *propylène-diam.* (*119,5*) et chlornitrométhane (122,5); *diéth.-diam.* (*145,5*) et bromnitrométhane (144∞).

133. Amines et Dérivés halogénés-Oxydes.

OPÉRER SUR : *di. É. am.* (*56*) et ox. M. chloré (59,5); *tri. É. am.* (*89,4*) et chlorméthylal (95); *É. hydrazine* (*100*) ou *di. P. am.* (*110*) et ox. M. dichloré (105); *éth.-diam.* (*116∞*) ou *propylène-diam.* (*119,5*) et épichlorhydrine α (116,45); *di. B. am.* (138∞) et épibromhydrine (139∞); *putrescine* (*159*) et acétal chloré (156,8); *di. Ā. am.* (*178*) ou *cadavérine* (*178,5*) ou *benzylam.* (*184*) ou *aniline* (*184,35*) et acétal dichloré (183,5); *M. an.* (*196,1*) et acétal trichl. (197).

134. Amines et Dérivés halogénés-Phénols.

Aniline (*184,35*) et chlorphénol o. (175,5). Pas azéotropisme. Très net. LECAT. [946]

OPÉRER SUR : *benzylam.* (*184*) et chlorphénol o. (175,5); *di. M. aniline* (*194,05*) ou *M. aniline* (*196,1*) et o. bromphénol (194,5); *di. É. aniline* (*216,5*) et chlorphénols m. (214), p. (217). — *Remarque* : l'az. éventuel sera-t-il de première ou de seconde espèce?

135. Amines et Dérivés nitrés.

OPÉRER SUR : *É. hydrazine* (*100*) et nitrométhane (101,2); *di. P. am.* (*110*) ou *éth.-diam.* (*116∞*) et nitroéthane (114,5); *propylène-diam.* (*119,5*) et nitropropane β (118,5∞); *toluidines p., o.* (*200,3; 200,7*) ou *É. aniline* (*206,5*) et nitro. R. hexane (205,5); *di. M. toluidine p.* (*209,5*) et nitrob. (210,85); *di. É. aniline* (*216,5*) ou *P. aniline* (*222*) et nitrotoluène o. (222,3); *mésidine* (*229,5*) et nitrotoluène m. (231).

136. Amines et Dérivés nitrés-Phénols.

OPÉRER SUR : *di. M. aniline* (*194,05*) ou *M. aniline* (*196,1*) et nitrophénols : m. (194); *di. É. aniline* (*216,5*) et — o. (214). — *Remarque* : l'azéotropisme éventuel sera-t-il de 1re ou de 2e espèce?

137. Amines et Dérivés sulfurés.

Aniline (*184,35*) et sulfure de carbone (46,2). Voir : RAOULT [*466*, p. 343; *471*]. [947]

OPÉRER SUR : *di. M. am.* (*7,3*) et merc. M (6); *P. am.* (*49,7*) et CS^2 (46,25); *di. M. hydrazine* (*63,5*) ou *B. am.* (*68*) et s. M, É (66,9), merc. P (67,5); *di. É. hydrazine s.* (*85∞*) ou *tri. É. am.* (89,4) et thiophène (84) ou merc. B̄ (88); *propylène-diam.* (*119,5*) et merc. Ā (120); *di. B. am.* (*138∞*) et s. all. (138,7∞); *benzylam.* (*184*) ou *aniline* (*184,35*) et tétra. M. thiophène (183); *di. M. aniline* (*194,05*) ou *M. an.* (*196,1*) et benzylmerc. (194,5); *P. an.* (*222*) et thionaphtène (221).



138. Amines et Eau.

Di. É. am. (θ 223) . .	(56)	Gut. [*205*, p. 499], Meerburg [*396*a, pp. 18/30], K. [*297*, pp. 650/1]. **[947*a*]**
Tri. É. am. (θ 267) . (T.C.D. inf.: 18,5) (δ 745∽; π 30)	**(89,4)**	Az. La courbe de vapeur pénètre dans le domaine de démixtion. Guthrie [*205*, pp. 496 9], Meerburg [*396*a, pp. 8/18, 20/1], Kuenen [*297*, p. 649], Lattey [*323/4*]. **[948]**
Aniline (T.C.D. 165). (θ 425,65) (π 52,35)	(184,35)	A 75°, deux couches : 18,2 % d'aniline. Le point az. (hors du domaine de démixtion) est inférieur au P. C. D. Isoth. du type 12 du n° **40** du texte. Schreinemakers [*564*, pp. 472/7; *584*, pp. 361/7]. **[949]**
Phénylhydrazine . . (T. C. D. 75)	(243)	Points de l'isobare. Pas az. A l'état de vapeur, dissociation de l'hydrate formé. Blanksma [*37*]. **[950]**

Opérer sur : di. É. am. (56), B̅. am. (68), É. hydrazine (100), di. P. am. (110), propylène-diam. (119,5), pipérazine (145,5), putrescine (159).

139. Amines et Éthers sels (Lecat).

Diéthylam. (M 73; π 40; θ 223; *E 56*). (Lecat.)

Acét. M (π 46,3) . .	57,0	**53∽**	Non dosé. Act. chim. sensible. Ut. 6 gr. diéthylam. Ref. en >. **[951]**

Aniline (M 93; θ 425,65; π 52,35; F—6,2; *E 184,35*).

Malon. M (δ 1,175) .	181,5	Action chimique, sensible à froid, très rapide à l'ébullition. Lecat. **[952]**		
Lact. B̅ (M 146) . .	**182,15**	**180∽**	Ut. 10 gr. lact. Ref. en > et sous pression réduite. L. **[953]**	
Oxal É (M 146). . . (F — 40,6) (δ 1,103	**185,0**	***181,5∽**	**40∽** (dosage grossier)	✝**50 : —2,6**	*Az. pas très sûr, à cause de la formation d'oxanilide. L'alcool qui se forme peut abaisser ε. Opérer sous pression réduite. ✝ Mixtion à 19°, où l'action chim. est déjà sensible (et fausse les mesures). **[954]**	

Méthylaniline (M 107; θ 428,6; *E 196,1*).

Malon. É (F—50) . .	198,9	Action chimique très sensible à froid, rapide à l'ébullition. Lecat. **[955]**

Orthotoluidine (M 107; F—24,4; *E 200,7*).

Malon. É (F—50) . .	198,9	Action chimique très rapide.	50 : —3,6	Lecat. **[956]**

Diéthylaniline (M 149; F—38,5; ***E 216,1***).

Benz. É (M 150) . . .	213	Action chim. masquerait l'az. Opérer sous pression réduite. L. **[957]**

Remarques. — Rarement la formation d'amide est suffisamment lente pour pouvoir être tenue pour à peu près négligeable à notre point de vue; le plus souvent, l'ébullition sous 760 mm. détermine une action énergique, qui exclut la possibilité de l'az., dont l'examen est rendu difficile, sinon illusoire, pour la formation d'alcool. On pourra essayer sous pression très réduite.

Opérer sur : *É. am.* (*16,6*) et nitrite É (17,5); *P. am.* (*49,7*) et nitrite P (45); *B̅. am.* (*68,5*) et nitrite B̅ (66,5); *tri. É. am.* (*89,4*) et acét. P (90), carb. M (90,5).

140. Amines et Hydrocarbures.

Dosage par HCl dilué, se combinant à l'amine. Approximations successives. Règle du point-milieu.

Propylamine (M 59; θ 218; π 50,0; δ 7285; *E 49,7*).

Isopentane (M 72).	**27,95**	***25,5∽**	**<20**	**<24**	—	**20 : 6∽**	*Ut. 3 gr. prop. Ref. >. L. **[958]**
Tri. M. éth. (M 70).	**37,15**	***32∽**	**32∽**	**35∽**	**695∽**	**30 : 8∽**	*Ut. 4 gr. pr. Ref. Lecat. **[959]**

Diéthylamine (M 73; θ 223; π 40; F—44; *E 56*) (L.).

Pentane *n.* (M 72) .	**36.15**	***35∽**	**15∽**	(dosage grossier)	**15 : 5∽**	*Ut. 3 gr. di. Ref. >. L. **[960]**

Isobutylamine (M 73; δ 740∽; F <— 63; *E 68,5*).

Pentane *n.* (π 33) . .	36,15	Pas azéotropisme. Net.				5 : 1,5∽	Lecat. **[961]**
Hexane *n* (M 86). .	**68.95**	***60∽**	**50∽**	**54∽**	**706**	**50 : 10∽**	*Ut. 4 gr. isob. Ref. L. **[962]**

Aniline (M 93; δ 1,0388; θ 425,65; π 52,35; F—6,2; *E 184,35*).

« Amylène »	(37∽)	Hétérogénéité. Pas az. Isobare a une inflexion.	Konovalov [*274*]. **[963]**
Hexane *n.* (T.C.D. 64)	(68,95)	Isobare et isotherme.	Kohnstamm, *al.* [*269/70*]. **[964]**
Benzène (δ 90006) . .	(80,2)	Vérification de la règle du point-milieu. Reudler [*496/7*]. — Mixtion : Timoféev [*625*]. — Baud [*B. Soc. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117] : dilat. < 0,3 % et chute de temp. **[965]**	
R. hexane (F 6,5) . . (θ 280)	(80,75)	L'isobare a un point d'inflexion à tangente horizontale. Isotherme. *N. B.* La T. C. D. (30°) s'élève par compression.	Kohnstamm, *al.* [*269/70*]. **[966]**



Heptane ***n***	(98,45)	Chaleur de mixtion en calories :					TIMOFEÉV [*625*].	[967]
Xylène ***m.*** (ծ 881) . .	139,0	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 1,7	LECAT.	[968]
Pinène α (M 136) . (ծ 8755∽)	155,8	*155,25	†15∽	18∽	Dilat.	**3,7	*Très net. † Par HCl. ** 20 % → 4°6. Hétérog. en dessous de la temp. d'ébull. A 10°, couche infér. = 1/40∽. L.	[*969*]
Camphène (F 58) .	158∽	*157,5∽	Ut. 30 gr. camphène 157,7 — 160. Refaire. LECAT.					[*970*]
Mésitylène (M 120).	164,0	Pas azéotropisme. Net.				22 : 5,2	LECAT.	[971]
Pseudocumol . . .	169	*167,5∽	<15	<17	907 (Dil.)	15 : 3,9	*Ut. 12 g. ps. 169,70°. Ref. L.	[*972*]
Cymène (π 28,6) . .	175,3	*170	30∽	40∽	910 (Dil.)	30 : 6	*Assez net. LECAT.	[*973*]
Carvène (M 136) . .	177,8	*171,35	†38,8	48	8629	●6 : 1	*Très net ! Dosé par arc de la courbe de ծ, par HCl. — ● Grande dilatation ! — 50 % → 4°8. LECAT.	[*974*]
Tri. É. b. *s.* (M 182).	216	Pas azéotropisme. Assez net*.				90 : 1,5∽	*Ut. 3 gr. tri. LECAT.	[975]
Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[976]

Di. M. aniline (M 121 ; ծ 9553 ; θ 414,4 ; π 35,75 ; F 2,5 ; *E 194,05*).

Carvène (M 136) . .	**177,8**	***174**	**27**	**29**	**875**	**4,7**	*Assez net. LECAT.	[*977*]

Méthylaniline (M 107 ; ծ 1,001∽ ; θ 428,6 ; *E 196,1*) (L.).

Carvène (ծ 8585). .	**177,8**	***174,5**	**13**	**16**	**†870**	****2,5**	*Très net. † Dilat. ! **50 : 4°.	[*978*],
Naphtaline (M 128) .	218,1	Pas azéotropisme. Net. LECAT.						[979]

Orthotoluidine (M 107 ; F — 24,4 ; *E 200,7*) (L.).

Naphtaline	218,1	Pas azéotropisme.	LECAT.	[980]

Éthylaniline (M 121 ; θ 425,4 ; F — 63,5 ; *E 206,05*) (L.).

Naphtaline (M 128).	**218,1**	***205**	**10∽**	**11∽**	Phénom. de mixt. ?	*Assez net. LECAT.	[*981*]

Diéthylaniline (M 149 ; F — 38,5 ; *E 216,5*).

Naphtaline (F 80).	**218,1**	***213**	Non dosé.	*Net. LECAT.	[*982*]

CONCLUSIONS. — On a constaté 13 cas d'az. Ce phénomène cesse quand la différence Δ dépasse 20°∽. Toutefois ce chiffre devrait être porté à 30°∽ quand l'hydrocarbure n'est pas saturé. Pour Δ = 0, l'écart serait de 8°∽ ; les premiers termes sont plus favorables à l'az. que les suivants. La mixtion produit une dilatation très prononcée et la chute de temp. atteint parfois une dizaine de degrés [*962*].

OPÉRER SUR : *É. am.* (*16,6*) et isobutane, (—10,2) isobutylène (—6), butane (0,6), tétra. M. méthane (9,3), M. allène (18,5), isopentane (27,95), isoprène (34,1), pentane (36,15), tri. M. éth. (37,2) ; *P. am.* (*49,7*) et isoprène (34,1), pentane (36,15), pentaméth. (50), diallyle (60,2), hexane (68,95), b. (80,2) ; *di. É. am.* (*56*) et isoprène (34,1), tri. M. éth. (37,2), pentaméth. (50), di. P̄ (58,2), hexane (68,95), M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (82,75) ; R. hexène (82,75) ; *di. M. hydrazine* (*63,5*) et pentaméth. (50), diallyle (60,2), hexane *n.* (68,95), M. R. pentane (72,5), b. (80,2) ; *B̄. am.* (*68*) et pentaméth. (50), di. P̄ 58,2), M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1.3. (80,8), R. hexène (82,75) ; *tri. É. am.* (*89,4*) et M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1.3. ou 1.4. (80,8 ; 85,5∽), R. hexène (82,75), isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8), di. B̄ (109), *É. hydrazine* (*100*) et b. (80,2), isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8), di. B̄ (109), toluène (110,7) ; *di. P. am.* (*110*) et isoheptane (90,3), heptane *n* (98,45), M. R. hexane (101,8), di. B̄ (109), toluène (110,7), R. heptane (117,5), di. M. R. hexanes 1.3., 1.1., 1.4. (120∽ ; 120 ; 120,5), octane *n.* (125,8) ; *éth.-diam.* (*116∽*) ou *propylène-diam.* (*119,5*) et heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8), toluène (110,7), octane *n.* (125,8), É. b. (136,15), xylènes *p*, *m.*, *o.* (138,2 ; 139 ; 142,6) ; *di. B̄. am.* (*138∽*) ou *pipérazine* (*145,5*) et octane *n.* (125,8), É. b. (136,15), xylènes *p.*, *m.*, *o.* (138,2 ; 139 ; 142,6) ; ♀. éth. (145,7), pinène α (155,8), di. Ā (160,25) ; *putrescine* (*159*) et pinène α (155,8), camphène (158∽), mésitylène (164,0) ; *di. Ā. am.* (*178*) ou *cadavérine* (*178,5*) ou *benzylam.* (*184*) et pseudocumol (169), menthène (170,8), cymène (175,3), carvène (177,8), terpinolène (185∽) ; *aniline* (*184,35*) et di. Ā (160,25), menthène (170,8), terpinène (181), Ā. b. (193) ; *di. M. aniline* (*194,05*) ou *M. aniline* (*196,1*) et cymène (175,3), terpinène (181), Ā b. (193) ; *toluidines p.*, *o.*, *m.* (*200,3* ; *200,7*, *202∽*) et Ā. b. (193), tri. É. b. *s.* (216) ; *É. aniline* (*206,05*) ou *di. M. toluidine p.* (*209,5*) ou *di. É. aniline* (*216,5*) et dihydronaphtaline (212) ; *mésidine* (*229,5*) et naphtaline (218,1).

141. Amines et Nitriles.

OPÉRER SUR : *É. am.* (*16,6*) et formon. (26), *tri. É. am.* (*89,4*) et acéton. (81,6) ; *É. hydrazine* (*100*) et propion. (97,1) ; *propylène-diam.* (*119,6*) et butyron. (118,5) ; *putrescine* (*159*) et capron. (155) ; *di. M. aniline* (*194,05*) et benzon. (191,3) ; *di. É. aniline* (*216,5*) et nitrile malon. (218,5) ; *mésidine* (*229,5*) et cyanure benzyle (232).

142. Amines et Oxydes (L.).

Diéthylamine (M 73 ; θ 223 ; π 40 ; F — 44 ; *E 56*).

Ox. É (θ 194 ; π 35,6)	34,6	Pas azéotropisme. Très net.	3 : 0,3∽	LECAT.	[983]
Méthylal (F — 104,8).	42,25	Pas azéotropisme. Net.		LECAT.	[984]



Aniline (M 93; θ 425,65; π 52,35; *E 184,35*).

Ox. É (π 35,60) . . . (δ 73627)	(34,6)	Les isoth. ont une inflexion (type 6 du n° **40** du texte). RAOULT [*465*, *470*]. Isotherme de 15°3 : LINEBARGER [*316* ε; *348*, p. 699].			[985]
Anisol (δ 1,01237). .	153,85	Pas azéotropisme. Très net.	5 : 0,3	LECAT.	[986]
Phénétol (M 122) . .	171,5	Pas azéotropisme. Net. Isobare négative. LECAT.			[987]
*Ox. M, isobornyle .	192,2	Pas az. Peu net. Ut. 7 gr. oxyde. Ref. en >. *Voir l'*Appendice*. LECAT.			[988]

É. aniline (M 131; θ 425,4; **F** — 63,5; *E 206,05*) (L.).

Méthylal Ā (M188)	**207,3**	*** 204 | 58∞ | 68∞ | —**	**1,8**	*Assez net.	[989]
Éther M. terpinéol* .	216,3	Pas azéotropisme. Assez net.	90 : 0,3∞	*Voir l'*Appendice*.	[990]

Diéthylaniline (M 149; **F** —38,5; *E 216,5*) (LECAT).

Méthylal Ā (**M** 188) .	207,3	Azéotropisme douteux*.	10 : 0,5∞	*Ut. 20 gr. M. Ref. >.	[991]
Safrol (δ 1,1141). . .	232	Pas azéotropisme. Isobare négative*.	90 : 0,7	*Très net. L.	[992]

CONCLUSION : On n'a constaté qu'un seul cas d'az., mais les expériences sont tout à fait insuffisantes : il faudrait choisir des systèmes de constituants ayant des temp. d'ébullition très voisines. La mixtion détermine en tous cas une faible absorption de chaleur.

OPÉRER SUR : *É. am.* (*16,6*) et ox. éth. (12,5); *P. am.* (*49,7*, et M^u (42,3); *di. É. am.* (*56*) et ox. E, P (63,6 ; *di. M. hydrazine* (*63,5*) et ox. É, P (63,6); *B̄. am.* (*68*) et ox. tétraméth. (67), ox. M, B (70,5), ox. tri. M. éth. (75,5); *tri. É. am.* (*89,4*) et ox. P (90,7), ox. M, Ā (90,9); *di. P. am.* (*110*) et acétal (104,5), ox. É, Ā (112); *propylène-diam.* (*119,5*) et ox. B̄ (122,3); *tétraméth.-diam.* (*159*) et anisol (153,85); *di. Ā. am.* (*178*) ou *pentaméth.-diam.* (*178,5*) et éther M. crésol *p.* (175,3), cinéol (176,3); *benzylam.* (*184*) ou *aniline* (*184,35*) et pinol (183,8); *di. M. aniline* (*194,05*) ou *camphylam.* (*195*) ou *M. aniline* (*196,1*) et ox. M. isobornyle (192,2); *toluidines p., o.* (*200,3*; *200,7*) et ox. E, isobornyle (203,5); *É. aniline* (*206,05*) ou *di. M. toluidine p.* (*209,5*) et ox. E, isobornyle (203,5), vératrol (205,5); *di. É. aniline* (*216,5*) et éther M. terpinéol ou du thymol (216); *mésidine* (*229,5*) et safrol (232).

143. Amines et Oxydes-Phénols.

OPÉRER SUR : *toluidines p., o.* (*200,3*; *200,7*) ou *É. aniline* (*206,05*) et gayacol (205,1); *di. É. aniline* (*216,5*) et guéthol (216), créosol (221,5). — Probablement, s'il y a az., il sera de seconde espèce.

Amines et Phénols. — Voir *Table II* (liste **313**).

144. Amines et Autres substances.

Aniline (*184,35*) et Pyridine (115,5). — Viscosité. FAUST [*163*]. [993]

— et « Phénylazoïmide ». — Azéotropisme : $C^6H^5NH^2 + 2\,C^6H^5NH^3$. — ε 64—65 sous 13 mm. — FORSTER, *al.* [*169*]; MERRIMAN [*402*]. — Cf. W. VAUBEL (1900). — N. B. La conc. en aniline augmente quand la pression décroit. [994]

Diphénylam. (*275*) et α naphtol (290). — Az. avec temp. d'ébullition comprise entre celles des constituants (!) : KREIS [*285*, pp. 268/9]. — Erreur, dit ZAWIDZKI [*726*]. [995]

OPÉRER SUR : *É. am.* (*16,6*) et C N Cl (15,5); *di. É. am.* (*56*) et séléniure M (58,2), M. carbylam. (59,6); *di. M. hydrazine* (*63,5*) et C N Br (61,3); *tri. É. am.* (*89,4*) et pyrrolidine (88), dichloracétald. (89), pyrroline (90,5); É. hydrazine (100) et chl. cacodyle (100); *di. P. am.* (*110*) et séléniure E (108); *éth.-diam.* (*116∞*) et pyridine (115,4), cyanocarb. E (115,5), thioacét. É (116,6), thiazol (116,8); *pipérazine* (*145,5*) et pyrazoline (144); putrescine (159) et thiocarb. É (161,5); *di. Ā. am.* (*178*) ou *cadavérine* (*178,5*) et collidine 2 (178,5); *benzylam.* (*184*) ou *aniline* (*184,35*) et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184); *M. aniline* (*196,1*) et ald. salicyl. (196,7); *É. aniline* (*206,05*) et pyridazine (206,05); chloraniline *o.* (207); *di. M. toluidine p.* (*209,5*) et pentachlorpyrrol (209); *di. É. aniline* (*216,5*) et butyramide (216).

145. Cétones entre elles (LECAT).

Di. É. c. (102,2) et M. P. c. (102,25). — Pas az.? Effet therm. de mixtion nul. Ut. 20 gr. Refaire. [996]

Menthone (207) et Camphre (208,9). — Pas azéotropisme. Très net. [997]

OPÉRER SUR : R. pentanone (130,3, et ox. mésityle (130,5); M. Ā. C. (144) et di. P. C. (144∞); fenchone (193) et acétonylacétone (194,3); B. φ. c. (229,5) et dibenzylcétone (230).

146. Cétones et Cétones-Éthers sels.

OPÉRER SUR : *M. hexylc.* (*173*, et acétylacét. M (169,5); *É. acétylac.* (*178,5*) ou *R. heptanone* (*179,5*) et acétylacét. É (180,7); *fenchone* (*193*) et M. acétylacét. E (186,8). — REMARQUE : *l'az. sera probablement de 2ᵉ espèce.*

147. Cétones et Cétones halogénées.

OPÉRER SUR : *M. B̄. c.* (*116,85*) et acétone chlorée (119); *M. hexylc.* (*173*) et trichlorac. (171) ou dichlorac. *s.* (172,5∞); *phorone* (*198*) ou *acétophénone* (*202*) ou *menthone* (*207*) et perchlorac. (203). — REMARQUE : il est à prévoir que l'az. sera tantôt de 1ʳᵉ, tantôt de 2ᵉ espèce.



148. Cétones et Dérivés halogénés.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Acétone (M 58; δ 8125; θ 232,6; π 52,2; F — 94,3; *E 56,25*).

Br. É (δ 1,50138) . .	37,5—38,5	Pas azéotropisme. Ryland [*535/8*]. (*E* (ac.) : 55,5 — 56,5).— Golodetz, *al.* [*199*].						
(θ 236; F—119)	38,4	Pas azéotropisme. Net. Lecat.						[998]
J. M (δ 2,305∽) . . .	42,5	Pas azéotropisme. Assez net. Lecat.						[999]
Chl. éthylidène . . .	57,5	Pas azéotropisme. Très net.				50 : —1,8	Lecat.	[1000]
Chloroforme (θ 262,9)	61,2	Azéotropisme de seconde espèce. — Voir *Table II* [*2107*].						
Chl. B̄ (F—131,2) .	68,9	*55,8	**73	81	835	1,8	*T. net. **Dém. pr eau. L.	[*1001*]
Br. P (δ 1,388) . . .	71,5	Pas azéotropisme. Isobare. Peu de netteté.					Holley, *al.* [*223*, p. 1050].	
(M 123; F—109,85)	71,0	55∽	85∽	92	—	0,5	Ut. 20 gr. br. Ref. > L.	[*1002*]
J. É (δ 1,9795) . . .	71,5—72,5	55/6 s. 770	60	(80)	[Cf. Zawidzki, *726*]		Ryland [*535/8*]. E... 55,5-56,5.	
(M 156; F—110,9)	72,3	*56,0	**80∽	91∽	—	80 : 0,2	*Ut. 10 gr. i. **Pr l'eau. L.	[*1003*]
Br. B. 3. (M 137) . .	73,5	*56,1	**90∽	95,7∽	850	0,2	*F. en gr. **App. succ. L.	[*1004*]
Tétrachl. C (F—23).	77,3	55,9 s. 777	80—85	92,6	*N. B.* : *E* (ac.) 57. — Les mélanges contenant plus			
(M 154)	de 40 % d'acétone passent dans 1°. Haywood [*217*]. — Isoth. sans point remarquable.							
(δ 1,63258)	Zawidzki [*726*]. — Isoth. de 0° a un point remarquable. Relation entre tv. et conc.							
(θ 283,2)	Isoth. partielles concaves. Gerrits [*185/7*].							
(π 44,97)	76,75	*Pas azéotropisme (sous 760 mm).				†90 : 0,1	*Assez net. L. †Cf. Timof.	[1005]
Chl. éth. (θ 289,3). .	83,7	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 0,1	Lecat.	[1006]

M. É c. (M 72; δ 8255; F — 86,35; *E 79,6*) (Lecat).

Chl. éthylidène . . .	57,5	Pas azéotropisme. Très net. Lecat.						[1007]
Chloroforme (π 53,8).	61,2	Azéotropisme de seconde espèce. Voir la *Table II* [*2108*].						
Chl. B̄ (δ 8953) . . .	68,85	Pas azéotropisme. Très net.				20 : 0,5*	*50 % : 0°8; 60 % : 1°6.	[1008]
Br. P (δ 1,388) . . .	71,0	Pas azéotropisme. Très net.				20 : 0,6*	*Vérifié.	[1009]
J. É (δ 1,9795) . . .	72,3	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[1010]
Br. B. 3. (M 137) . .	73,5	Pas azéotropisme. Très net*.				20 : 0,7	*Opéré en petit.	[1011]
Tétrachl. C (π 45).	76,75	*73,8	**29	46,6	1,3228	†—0,7	*Très net. † Vérifié.	
(δ 1,63255)	** Par approx. success., par l'eau, par le bisulfite et par arc de la courbe de δ.							[*1012*]
Chl. éth. (θ 289,3). .	83,7	*Pas azéotropisme.				80 : —1,2†	*Très net. † Vérifié.	[1013]
Trichloréth. (δ 1,5) .	86,95	Pas azéotropisme. Isobare convexe.				12 : —2,8†	† 35 % : —2,7. Vérifié.	[1014]
Dichlorbromméthan.	90,2	*Pas azéotropisme.				55 : —11,7†	*Très net ! † Vérifié.	[1015]
Br. B̄ (M 137; δ 1,29)	91,6	*Pas azéotropisme.				90 : —1	*Très net ! L.	[1016]

Méthylisopropylc. (M 86; δ 822; *E 94*) (L.).

Chl. éth. (θ 289,3). .	83,7	Pas azéotropisme. Assez net.				20 : 0,4	Lecat.	[1017]
Dichlorbromméthan.	90,2	Azéotropisme de seconde espèce. Voir la *Table II* [2109].						
Br. B̄ (δ^{15} : 1,2722) .	91,6	*90∽	**25∽	34,5∽	1,170∽	—0,4	*Ref. **Par appr. succ.	[*1018*]

Diéthylcétone (M 86; δ 8335; F <— 82; *E 102,2*) (L.).

Dichlorbromméthan.	90,2	Azéotropisme de seconde espèce. Voir la *Table II* [*2110*].						
Br. B̄ (M 137; F—100)	91,6	Pas azéotropisme. Très net.				20 : 0,3	Lecat.	[1019]
J. all. (δ 1,867) . . .	102	*100,8	**34	50	†1,193	†† 0	*Net. Lecat.	[*1020*]
J. P (δ 1,784∽) . . .	102,4	*100,9	**35	51,6	†1,165	†† 0	*Assez net. Lecat.	[*1021*]
Chl.-br. éth. s. (F—17)	106,7	Pas azéotropisme.				80 : —0,1	*Ut. 10 gr. Ref. en >. L.	[1022]

**Dosé par appr. succ., par le bisulfite. † Pas de variat. sensible de volume, ce qui concorde avec ††.

M. P. c. (M 86; δ 826; F — 83,5; *E 102,25*).

Dichlorbromméthan.	90,2	Azéotropisme de seconde espèce. Voir la *Table II* [*2111*].						
Br. B̄ (M 137). . . .	91,6	Pas azéotropisme. Net.				20 : 0,3	Lecat.	[1023]
J. all. (δ 1,867) . . .	102	*100,9	**34	50	†1,188	†† 0	*Net. **Par approxim.	
(M 168; F<— 95)	successives. † Pas de variation de volume, ce qui concorde avec ††. Lecat.							[*1024*]

Ox. mésityle (M 98; *E 130,5∽*).

Tétrachloréthylène. .	120,8	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[1025]
Br. éth. (F 10,01) .	131,5	129,8∽	60∽	(dosage grossier)		—0,2	Ut. 13 gr. ox. Ref. >. L.	[*1026*]



Acétylacétone (M 100; *E 138*) (L.)

Chlorob. (θ 360). . .	131,8	Pas azéotropisme. Ut. 6 gr. acétylacétone. Refaire en >. LECAT.	[1027]

Cyclohexanone (M 98; F — 28; *E 156,7*).

Bromoforme (F 7,6).	148,3∽	Azéotropisme de seconde espèce. Voir la *Table II* [*2112*].	
Chlorotoluène *o* . . .	159	⩾156 | Az. douteux. La cétone contenait du R. hexanol. Refaire. L.	[1028]

Méthylhexyle. (M 128; F — 16; *E 173*) (L.).

Chl. benzyle (F—39)	179,35	Pas azéotropisme. Net.	20 : —0,3	LECAT.	[1029]

Fenchone (M 152; δ 963∽; F 5; *E 193*) (L.).

Perchloréthane . . .	185	Pas azéotropisme. Très net.	LECAT.	[1030]
Iodb. (F—31,35) . .	188,55	Pas az. Ut. 18 gr. i. Ref. en >. | 20 : 0,2	LECAT.	[1031]
Br. benzyle (M 170,9)	198,5	Pas azéotropisme. Opération sommaire.	LECAT.	[1032]

Acétophénone (M 120; F 20,5; *E 202*).

Br. benzyle (δ 1,470)	198,5	Pas azéotropisme. Opération sommaire [yeux !].	LECAT.	[1033]
Chl. benzylidène . .	205,1	Pas az. Assez net. Isobare posit. | 20 : — 0,7	LECAT.	[1034]

Menthone (M 154; δ 9126; *E 207∽*).

Br. benzyle (M 170,9)	198,5	Pas azéotropisme. Net.	LECAT.	[1035]

Chl. benzylidène (205,1), Trichlorob. 1. 3. 5. (208,3). Az. de seconde espèce. Voir la *Table II* [2113/4].

Camphre (M 152; F 176,4; *E 208,9*).

Chl. benzylidène (205,1). Trichlorob. 1. 3. 5. (208,3).— Az. de seconde espèce. Voir la *Table II* [*2115/6*].

Chl. bornyle (F 125).	210∽	Pas azéotropisme. Peu net. LECAT.	[1036]

Pulégone (M 152; *E 221,5*).

Chl. bornyle	210∽	Pas azéotropisme. Très net. LECAT.	[1037]
Tribromhydrine. . .	220	Azéotropisme de seconde espèce. Voir la *Table II* [*2117*].	

CONCLUSIONS. — Il y a 11 cas, constatés expérimentalement, d'az. de première espèce. Celui de second genre (voir *Table II*) est aussi fréquent. L'az. devient du reste plus rare à mesure que le point d'ébullition de la cétone s'élève (le degré d'association diminuant). L'écart ne dépasse guère 2° et la mixtion ne produit pas de grandes variations de volume ni de temp. Une élévation de celle-ci correspond toujours à l'az. de 2e espèce. — Dans les lignes qui suivent les petites capitales indiquent l'az. de 2e espèce.

OP. SUR : *acétone* (*56,25*) et chl. B.3. (51,5), bromopropène α *cis* (57,8), dichloréth. *tr.* (60,25); ***M. É. c.*** (*79,6*) et M. CHLOROFORME (74,1), fluorob. (85,2); *biacétyle* (*87,5*) et tétrachl. C (76,75), chl. éth. (83,7), fluorb. (85,2), TRICHLORÉTH. (86,95), DICHLORBROMMÉTHANE (90,2), br. B̄ (91,6), br. B. (100,5); ***M. P. c.*** (*94*) et DICHLORBROMMÉTHANE (90,2), br. B (100,5); ***di. É. c.*** (*102,2*) et br. B (100,5), brom. R. butane (104); ***M. P. c.*** (*102,25*) et br. B (100,5), i. P (102,4), brom. R. butane (104); *pinacoline* (*106∽*) et brom. R. butane (104), chlorbr. éth. *s.* (106,7); ***M. B̄. c.*** (*116,85*) et trichloréthane *as.* (113,5), bromacétol (115,3∽), fluortol. *p.* (116,5), chlor. i. éth. (118), i. F̄ (120), tétrachloréth. (120,8); ***É. P. c.*** (*123*) ou ***di. P̄. c.*** (*123,7*) et i. B̄ (120), br. Ā (120,5), tétrachloréth. (120,8), chlordibrommméthane (124); ***R.*** *pentanone* (*130,3*) et br. éth. (131,5), chlorob. (131,8); *ox. mésityle* (*130,5*) et i. A. 3. (127,5), dichloriodméthane 131); *acétylac.* (*138*) et dichlordibrommméthane (135∽), chlor-i. éth. (140), br. propylène ord. (141,7); ***M. Ā. c.*** (*144*) et br. propylène ord. (141,7), tétrachloréthane *s.* (146,25); ***É. B̄. c.*** (*148,5∽*) et tétrachloréthane *s.* (146,25), i. Ā (147,5), BROMOFORME (148,3∽); ***R.*** *hexanone* (*156,7*) et br. b. (156,15), chlortoluol *p.* (161,3), pentachloréthane (161,95); ***di. B̄. c.*** (*166∽*) et br. triméth. (167∽); ***M. hexyle.*** (*173*) et dichlorob. *p.* (173,5); ***É.*** *acétylac.* (*178,5*) ou ***R.*** *heptanone* (*179,5*) et i. éthylidène (178), dichlorb. *o.* (179), chl. benzyle (179,35), bromtoluol *o.* (181,75); *fenchone* (*193*) et tétrabrommméthane (189,5); *acétonylac.* (*191,3*) et diiodéth. (192), iod. R. hexane (192,5), chlorbromb. *p.* (196,5); *phorone* (*198*) et chlorbromb. *p.* (196,5), br. tétraméth. (198), br. benzyle (198,5); *acétophénone* (*202*) et chlorbromb. *o.* (202∽); *menthone* (*207*) et chl. bornyle (210); ***É. φ. c.*** (*215,5*) et *p.* iodtoluène (213∽), bibromb. *m.* (219), tribromhydrine (220); ***P̄. φ. c.*** (*217*) et tribromhydrine (220); *pulégone* (*221,5*) et bibromb. *m.* (219). TRIBROMHYDRINE (220).

149. Cétones et Dérivés halogénés acides.

OPÉRER SUR : *acétone* (*56,2*) et chl. acétyle (55,5); ***M. É. c.*** (*79,6*) et br. acétyle (81); ***M. P. c.*** (*94*) et chl. isobutyryle (92); ***di. É. c.*** (*102,2*) ou ***M. P. c.*** (*102,25*) et br. propionyle (103,8); ***R.*** *hexanone* (*156,7*) et chl. fumar. (160); *phorone* (*198*) et chl. benzoyle (198,3); ***P. φ. c.*** (*217*) ou *pulégone* (*221,5*) et br. benzoyle (218,5∽). — REMARQUE. — Il est probable que l'az. sera souvent de 2e, parfois de 1re espèce.

150. Cétones et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

OPÉRER SUR : *pinacoline* (*106∽*) ou ***M. B. c.*** (*116,85*) et chloropicrine (111,9); ***É. P. c.*** (*123*) et chlornitrométhane (122,5); ***M. Ā. c.*** (*144*) ou ***di. P. c.*** (*144∽*) et bromnitrométhane (144∽).



151. Cétones et Dérivés halogénés-Éthers sels.

Opérer sur : *M. P. c.* (*94*) et chlorform. É (93,1); *M. B. c.* (*116,85*) et chlorform. P (115,2); *R. pentanone* (*130,3*); ou *ox. mésityle* (*130,5*) et chloracét. M (129,5); *acétylac.* (*138*) ou *M. A. c.* (*144*) ou *di. P. c.* (*144∞*) et chloracét. É (143,5); *R. hexanone* (*156,7*) et trichloracét. M (152), bromacét. É (158,2); *M. hexylc.* (*173*) et chloracét. B̄ (170), bromisobut. É α (178); *É. acétylac.* (*178,5*) et *R. heptanone* (*179,5*) et bromisobut. É. α (178); *fenchone* (*193*) et chloracét. Ā (190,5).

Remarque. — Il est probable que l'az. sera le plus souvent de 2ᵉ mais aussi quelquefois de 1ʳᵉ espèce.

152. Cétones et Dérivés halogénés-Oxydes.

Opérer sur : *acétone* (*56,2*) et ox. M. chloré (59,5); *M. P. c.* (*94*) et chlorméthylal (95); *di. É. c.* (*102,2*) ou *M. P. c.* (*102,25*) ou *pinacoline* (*106∞*) et ox. M. dichloré (105); *M. B. c.* (*116,85*) et épichlorh. α (116,45); *R. pentanone* (*130,3*) ou *ox. mésityle* (*130,5*) et ox. M. tétrachloré *s.* (130), épichlorh. β (133); *acétylac.* (*138*) et épibromh. α (139∞); *R. hexanone* (*156,7*) et acétal chloré (156,8); *R. heptanone* (*179,5*) et acétal dichloré (183,5); *acétonylac.* (*194,3*) ou *phorone* (*198*) et acétal trichloré (197).

Remarque. — Il est probable que l'az. sera tantôt de 1ʳᵉ, tantôt de 2ᵉ espèce.

Cétones et Dérivés halogénés-Phénols. — Voir *Table II* (liste **315**).

153. Cétones et Dérivés nitrés (Lecat).

Dosage en combinant la cétone au bisulfite, etc.

Nitrométhane (M 61; δ 1,163; *E 101,2*).

Di. É. c. (δ 8335). .	**102,2**	*99,1	55	64	**987	2,0	*Tr. net. **Dilatation! L.	[*1038*]
M. P. c. (δ 8264: M 86)	**102,25**	*99,15	56	65	**982	1,9	*Très net. **Dilat.! L.	[*1039*]

Nitrobenzène (M 123; δ 1,2229; F 5,65; *E 210,85*).

Acétophénone (F 20,5)	202	Pas azéotropisme. Net*.			10 : 0,5∞	*Ut. 20 gr. acétoph. L.	[1040]
Menthone (M 154). .	206,5	Pas azéotropisme. Net.				Lecat.	[1041]
Camphre (M 152) . (F 176,4)	**208,9**	*208,4	**35	40∞	1,0705	† 2,8	*Assez net. **Dosé en transformant le nitrob. en aniline. † Camphre solide. 50 % : 2°8; 67 % : 2°8. [*1042*]

Nitrotoluène o. (M 137; F — 4; *E 222,3*, très faible décomp.).

Camphre (F 176,4) .	208,9	Pas azéotropisme. Très net!	5 : 0,7∞	Lecat.	[1043]

Conclusions. — L'az. est constaté dans 3 systèmes (cétones, dérivés nitrés). L'é c a r t ne dépasse guère 2° dans les conditions les plus favorables (sous pression ordinaire). La plus grande chute de temp. produite par la m i x t i o n est aussi de 2°∞. Celle-ci donne lieu à une dilatation notable.

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et M. P̄. c. (94), pinacoline (106∞); *nitroéthane* (*114,5*) ou nitropropane β (118,5∞) et M. B̄. c. (116,85), É. P. c. (123); *nitropropane* α (*131*) et R. p e n t a n o n e (130,3), o x. m é s i t y l e (130,5), acétylac. (138); *nitro. R. hexane* (*205,5*) et phorone (198), a c é t o p h é n o n e (202), m e n t h o n e (207); *nitrob.* (*210,85*) et É. φ. c. (215); *nitrotoluène o.* (*222,3*) et p u l é g o n e (221,5); *nitrotoluène m.* (*231*) et B̄. φ. c. (229,5), d i b e n z y l c. (230), M. n o n y l c. (232), P. benzylc. (234,5).

154. Cétones et Dérivés nitrés-Phénols.

Opérer sur : *fenchone* (*193*) ou *acétonylac.* (*194,3*) et n i t r o p h é n o l *m.* (194); *camphre* (*208,9*) ou *É. φ c.* (*215*) et n i t r o p h é n o l *o.* (214). — **Remarque** : Probablement az. de 2ᵉ espèce.

155. Cétones et Dérivés sulfurés (¹).

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Merc. É (M 62; δ 857; θ 228; F — 144,5; *E 36,2*) (Lecat).

Acétone (θ 232,6) . .	56,25	Pas azéotropisme? Douteux*.	95 : 1∞	*Ut. 20 gr. M. Ref. >.	[1045]

Sulfure M (M 62; θ 231,2; F — 83,2; *E 37,3*).

Acétone (θ 232,6) . .	56,25	Pas azéotropisme. Assez net.	95 : 0,5	Lecat.	[1046]

CS^2 (M 76; δ 1,2928; F — 111,6; θ 273,5; *E 46,25*).

Acétone (M 58) . .	Voir déjà :					Linebarger [*317/8*].
(θ 232,6; π 52,2)	55,5 — 56,5	*38,5 - 39,5	74	(68,3)	[*Sous 766 mm.].	Ryland [*535/8*]. E_s : 45,5 - 46.
(F — 94,3)	56,25	39,25	66	(60)	Dil. : 1,21 %* | 9,85*	Young [*703/1*]. *Molèc. à m. [*712*]
(δ 81248)	37 points de l'isoth. de 35°17; maximée par ∞ 67 % molèc. Dos. par ind. réfraction. Sous 657 mm., 73 %. Zawidzki [*726*]. — Voir aussi : Skirrow [*594*, p. 154]. Makoveckij [*364*]. —					

(¹) Les cétones non saturées se combinent aisément aux mercaptans. Voir *Appendice*.



Isobare (13 points) calculée, mesurée et tracée; tv. part.; az. par 66,8 %. De 20° à 100°, la conc. az. est entre 60 et 70 % moléc., elle diminue quand la temp. monte. ROSANOV, *al.* [*519* = *520*, pp. 666/71]. — Densités, ind. réfraction, chaleur mixtion, tv. part. : HUBBARD [*230*, pp. 752/4; *231*]. — Viscosité < que celle de la règle des mélanges : FAUST [*163*]. — Intégration graphique pour décomposer, à l'aide de l'équ. Duhem-Margules, l'isoth. totale en i. partielles : BOSE [*41*, p. 355; *42*, pp. 482/3]. Conc. augmente quand pression diminue : MERRIMAN [*403*]. — Voir aussi : WORLEY [*692*], ROSANOV, *al.* [*516*].

	56,25	*39,25	**67	61	1,121	9,1	*Net! **Pr l'eau et pr δ. L.	[*1047*]
M.É.c. (δ 82550). .	79,6	*45,85	**84,7	84,1	1,250	†5,2	*T.n.! ⁑ Pr eau. †90:4,5. L.	[*1048*]
Biacétyle (M 86) . .	87,5	Pas az. Douteux. Ut. 2 gr. bi.*				98 : 0,5∽	* Ref. en >. LECAT.	[1049]
Di. É. c. (δ 8335) . .	102,2	Pas azéotropisme. Très net !				95 : 1,3	LECAT.	[1050]
Camphre (F 176,4) .	(208,9)	Étude ébullioscopique. Voir :					RAOULT [*466*.*471*].	[1051]
		Mercaptan P (M 76; F < — 79; *E* 67,5) (LECAT).						
Acétone (δ 8125) .	56,25	*54,5	33∽	27,5∽	—	1,5∽	*Assez net. L.	[*1052*]
M. É. c. (δ 8230) . .	79,6	*55,5∽	75∽	74∽	*Ut. 17 gr. merc. Ref. en >. LECAT.			[*1053*]
		Thiophène (M 84; δ 1,087; θ 317,3; π 47.4; F — 37,1; *E* 84).						
Acétone (F — 94,3). .	56,25	Pas azéotropisme. Assez net.				3 : 0.5∽	LECAT.	[1054]
M. É. c. (F — 86,35).	79,6	*76∽	45∽	41,5∽	895∽	3∽	*Ut. 6 gr. th. Ref. >. L.	[*1055*]
		Sulfure É (M 90; δ 837; θ 284,67; F — 102; *E* 92,3).						
M.É.c. (δ 8230; M 72)	79,6	*77,5	20∽	16-17∽	820∽	3∽	*Assez net. LECAT.	[*1056*]
Di.É.c. (δ 8335; M 86)	102,2	90∽	Utilisé 20 gr. sulfure d'éthyle. Refaire en plus grand. LECAT.					[*1057*]
		Sulfure d'allyle (M 114; *E* 138,7∽).						
Ox. mésityle . . .	130,5	128∽	25∽	Ut. 4 gr. sulfure. Refaire en plus grand. LECAT.				[*1058*]

CONCLUSIONS. — 9 cas d'az., mais les données ne sont qu'approximatives, les dérivés sulfurés étant pour la plupart peu abordables à l'état de grande pureté. Il est manifeste que CS^2 donne des **écarts** plus grands que les dérivés hydrogénés. C'est aussi CS^2 qui provoque la plus grande chute de temp. à la **mixtion**. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour formuler une loi quantitative.

OPÉRER SUR : *CS^2* (*46,2*) et M.P̄.c. (94); *s. M, É* (*66,9*) et ac. (56,4), M.É.c. (79,6); *thiophène* (*84*) et biacétyle (87,5); *merc. B̄* (*88*) et M.É.c. (79,6), biacétyle (87,5), M.P̄.c. (94), M.P.c. (102,25); *s. É* (*92,3*) ou *s. M, P* (*94*) et biacétyle (87,5), M.P̄.c. (94), M.P.c. (102,25); *merc. Ā* (*120*) et M.B̄.c. (116,85), É.P.c. (123); *s. all.* (*138,7∽*) ou *s. P* (*141,5*) et R. pentanone (130,3), acétylac. (138), M.Ā.c. (144), di P.c. (144∽); *thiophénol* (*169,5*) et di. B̄.c. (166), M.hexyle. (173); *s. B̄* (*171*) et M.hexyle. (173), R.heptanone (179,5); *tétra. M. thiophène* (*183*) et R. heptanone (179,5); *s. M, φ* (*187,5*) et fenchone (193); *benzylmerc.* (*194,5*) et acétonylac. (194,3∽); *s. Ā* (*213*) et menthone (207), camphre (208,9); *thionaphtène* (*221*) et pulégone (221,5).

156. Cétones et Eau.

Acétone (M 58) . . . (θ 232,6; π 52,2) (δ 81248; *E* 56,25) | Pas az. HAYWOOD [*217*]. CARVETH [*73*]. — Isoth. + sur grande étendue, mais il y a inflexion (type 6 du n° 40 du texte). Lois de Henry, de van 't Hoff. TAYLOR (*617*, pp. 255, 360]. — Voir aussi : SCHREINEMAKERS [*570*, *571*; *586*, p. 3; *588*], HOMFRAY [*227/8*], MAKOVECKIJ [*359*]. [1059]

M.É.c. (M 72) . . . (F — 86,35; δ 8255) (Courbe satur. ferm.) | 79,57 | 73,57 | . Si le mélange à distiller contient de 10 à 90 % d'eau, le distillat az. contient 11,379 % ≡ 6,607 % moléc. d'eau. La densité : $\delta_4^{15} = 83962$. L'auteur mesure aussi les tv. à 73°6 pour 12 conc. Il trace l'isobare avec gr. précision, en prenant une cinquantaine de conc. (pour les 2 couches obtenues en prenant 3 vol. d'eau et 2 de cétone). Le point az. se trouve en dehors du domaine de démixtion, mais plus bas que la T. C. D. supérieure, qui est d'environ 150°. — Isoth. du type 11 du n° 40 du texte. MARSHALL [*387*, pp. 1375/83]. Isotherme de 91°2 : ŠUKAREV [*615*, pp. 98/102].

	79,6	*73,45	11 eau	33	Phénom. de mixtion?	*Très net. LECAT.	[*1060*]
M.P̄.c. (M 86; δ 822).	94	*79∽ Hé	13∽	37,6∽	*Fait en très petit !	LECAT.	[1061]
Di. É. c. (δ 8335) † .	102,2	*82,9 Hé	14∽	44∽	Phénom. de mixt. !	*Très net. LECAT.	[1062]
M. P. c. (δ 8264) . .	102,25	*82,9 Hé	13,5	41	Phénom. de mixtion?	*Net. LECAT.	[1063]
Pinacoline (M 100). .	106∽	*85∽ Hé	14,5∽	46,5∽	*Peu net. Ut. 5 gr. pin. Ref. en >. LECAT.		[1064]
Ox. mésityle (δ 879∽)	130,5	99,1 Hé	Non dosé.			Assez net. LECAT.	[1065]
Acétylac. (T.C.D. 86)	138	Hé. Ébullition au voisinage de la T. C. D.				SUKAREV [*615*, p. 100].	[1066]

† Il n'y a pas de T. C. D. ROTHMUND (1898).

Conclusions. — Seule, parmi les cétones expérimentées, l'acétone est parfaitement soluble dans l'eau et c'est aussi la seule qui ne forme pas de mélange az. ni pseudo-azéotropique.

157. Cétones et Éthers sels.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Acétone (M 58; δ 8125; π 52,2; θ 232,6; F—94,3; *E 56,25*).

Form. M (θ 214). . .	31,9	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0∽*	*50 % : 0∽2. Lecat.	[1067]
Form. É (F—80,5).	54,15	Pas azéotropisme. Très net!				10 : 0∽*	*50 % : —0,1∽. L.	[1068]
Acét. M (θ 233,7). .	55,5—56,5	55,5—56	50∽	(56∽)[(*E* acétone): 55,5–56,5]			Ryland [*535/8*].	
(δ 95932; M 74)	**57,0**	***56,1**	**55**	**61**	**875**	**0,2**	*Net. Lecat.	[*1069*]
Bor. M (δ 940). . . .	65	Pas azéotropisme. Assez net.				90 : 0∽	Lecat.	[1070]
Acét. É (θ 250,1) . .	75,5—76,5	Pas azéotropisme. [*E* (acétone) : 55,5–56,5].					Ryland [*535/8*].	
(M 88; π 38,0)	77,05	Pas azéotropisme. Très net.				*90 : 0∽	Lecat. *Cf. Timof.	[1071]
Benz. É (M 150). . .	(213)	Tension de vapeur. Voir :					Raoult [*466*, p. 344; *471*]	[1072]

M. É. c. (M 72; δ 8255; F—86,35; *E 79,6*) (L.).

Acét. M (F—98) . .	57,0	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[1073]
Acét. É (δ 92436) . .	77,05	*77,0?	12?	Azéot. incertain.		† 0,15	*Ut. 50 gr. M. Ref. > † 50 : 0,15. L.	[1073*a*]
Prop. M (δ 9387). .	**79,7**	***79,25**	**52∽**	**57∽**	**876**	**50 : 0,5**	*Net. Lecat.	[*1074*]
Form. P (δ 92868).	**80,8**	***79,45**	**55∽**	**61∽**	—	**50 : 0,3**	*Net. Lecat.	[*1075*]

Diéthylcétone (M 86; δ 8335; F < —82; *E 102,2*) (Lecat).

Form. B̄ (θ 278,2). .	98,3	Pas azéotropisme. Très net.				50 : 0,2	Lecat.	[1076]
Prop. É (θ 272,9) .	99,1	Pas azéotropisme. Très net!				50 : 0,3	Lecat.	[1077]
Acét. P (δ 91016). .	**101,55**	***101,35**	**40∽**	**44∽**	**876**	**† 0,4**	*Net. † Vérifié.	[*1078*]
But. M (δ 92006). .	**102,75**	***102,0**	**53∽**	**57∽**	**867**	**0,3**	*Assez net. L.	[*1079*]

M. P. c. (M 86; δ 8264; F—83,5; *E 102,25*).

Prop. É (δ 91245). .	99,1	Pas azéotropisme. Très net!				50 : 0,3	Lecat.	[1080]
Acét. P (δ 91016) .	**101,75**	***101,35**	****38**	**42**	**876**	**0,3**	*Tr. net. **Appr. succ. L.	[*1081*]

Oxyde mésityle (M 98; *E 130,5*) (Lecat).

Isobut. P (θ 316) . .	134	Pas azéotropisme. Ut. 11 gr. ox.*				80 : 0,2	*Ref. en >. L.	[1082]

Acétylacétone (M 100; *E 138*).

Prop. B̄ (M 130). .	**136,9**	***136,6**	**35∽**	**41∽**	Phénom. de mixtion?		*Assez net. L.	[*1083*]

Cyclohexanone (M 98; F—28; *E 156,7*).

But. B̄ (M 144). . .	**157**	**156,4**	Ut. 15 gr. cycl. 156,7-157,3			**50 : 0,3**	Refaire. Lecat.	[*1084*]
Oxal. M (F 54). . .	**163,3**	**155?**	Douteux. Expérience à recommencer				Lecat.	[*1085*]

Méthylhexylc. (M 128; F—16; *E 173*).

Isoval. B̄ (δ 8736) . .	168,7	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0,1∽	Lecat.	[1086]

Acétophénone (M 120; *E 202*) (L.).

Benz. M (F—12,5) .	199,55	Pas azéotropisme. Assez net.				10 : 0,1	Lecat.	[1087]
Lact. Ā (M 160) . .	**202,4**	***201,8∽**	**52∽**	**59∽**	**1,015∽**	**0,3**	*Ut. 15 gr. A. Ref. en >.	[*1088*]
Acét. benzyle (M 150)	215,6	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[1089]

Camphre (M 152; F 176,4; *E 208,9*).

Benz. É (213); Acét. benzyle (215,6). Pas azéotropisme. Très net! | Lecat. [1090/1]

Conclusions. — Des 9 cas constatés, il résulte que ∇ = 2∽ (peut-être 4 ou 5, pour les éthers sels doubles). Des expériences complémentaires s'imposent. Quant à la **mixtion**, elle ne produit que de faibles chutes de temp., quelques dizièmes de degré.

Opérer sur : *biacétyle* (*87,5*) et form. P (80,8), nitrate É (87), carb. M (90,5), isobut. M (92,3); *M. P̄. c.* (*94*) et carb. M (90,5), isobut. M (92,3); *di. É. c.* (*102,2*) ou *M. P. c.* (*102,25*) et orthoform. M (101,5); *M. B̄. c.* (*116,85*) et et isoval. M (116,3), acét. B̄ (116,0), isosulfocyan. M (119), borate É (119,5); *É. P. c.* (*123*) et silic. M (121), sulfite M (121,5), form. Ā (123,6); *R. pentanone* (*130,3*) ou *ox. mésityle* (*130,5*) et carb. M, P (130,8), isosulfocyan. É (132); *acétylac.* (*138*) et acét. Ā (138,8∽); *M. Ā. c.* (*144*) ou *di. P. c.* (*144∽*) et sulfocyan. É (142), orthoacét. É (142), but. P (143), carb. M, B̄ (143,6), lact. M (144,8); *R. hexanone* (*156,7*) et lact. É (155), isoval. P (155,8), carb. É, B̄ (160,1), prop. Ā (160,3); *di. B̄. c.* (*166*) et oxal. M (163,3), silic. E (165), carb. P (167); *M. hexylc.* (*173*) et lact. P (171,7), oxal. M, É

(173,7); *É. acétylac.* (*178,5*) ou *R. heptanone* (*179,5*) et but. Ā (178,6), mal. M (181); *fenchone* (*193*) ou *acétonylac.* (*194,3*) et fumar. M (192), succin. M (195), acét. φ (195,5); *phorone* (*198*) et phosphate M (197,2), malon. É (198,9), benz. M (199,55); *menthone* (*207*) et carb. B (208), silic. B̈ (209); *É. φ. c.* (*215,5*) et phosphate É (215), succin. É (216,5); *P̄. φ. c.* (*217*) et succin. E (216,5), fumar. É (218,5); *dibenzylc.* (*230*) ou *M. nonylc.* (*232*) et benz. P (231,2).

158. Cétones et Hydrocarbures.

Dosages par approximations successives. Règle du point-milieu.

Acétone (M 58; δ 8125; θ 232,6; π 52,2; F — 94,3; *E 56,25*).

Pentane *n.* (π 33) . .	36,15	Pas azéotropisme. Assez net.					Lecat.	[1092]
Diallyle (M 82) . .	**60,2**	***54,5**	**60∽**	**67∽**	**760∽**	**1∽**	*Assez net. Lecat.	[*1093*]
Hexane *n.* (δ 6771).	**68,95**	***56**	**85∽**	**89∽**	**785∽**	**0,6**	*Assez net. Lecat.	[*1094*]
Benzène (M 78) . . .	(80,2)	Isobare. Pas azéotropisme.					Haywood [*219*, pp. 995, 998].	
(δ 90006)	79-79,5	57 — 58 : pour 5 ac. et 1 de benzène ; pas az.					Ryland [*535/8*]. $E_{ac.}$ 55,5-56,5.	
(θ 288,5)	Isoth. négative. Isobare a un grand arc ∽ horiz. et il s'en faut de peu qu'il n'y ait az.							
(π 47,89)		Déterm. par la densité la conc. de la vapeur pour 30 conc. Table reproduite dans						
(F 5,43)		*Jahrb. Fortschr. Phys.* 1901 II. p. 289. Règle de Bancroft a lieu. Ebersole [*156*].						
	80,2	Pas azéotropisme. Très net.				*90 : 0∽	Lecat. *Cf. Timof.	[1095]
R. hexane (M 84) .	**80,75**	***56,0**	**92∽**	**94∽**	**807**	**0,3**	*Assez net. Lecat.	[*1096*]
R. hexadiène 1. 3.	**80,8**	***56,1∽**	Ut. 5 gr. R. hexadiène.			**95 : 0,1∽**	*Ref. en >. Lecat.	[*1097*]
Heptane *n.* (π 26,86).	(98,45)	Chaleur de mixtion en calories.					Timofeev [*625*].	[1098]
Toluène (F — 94,5) .	110,7	Pas azéotropisme. Isobare.					Rosanov. *al.* [*518*].	[1099]

M. É. c. (M 72; δ 8255; F — 86,35; *E 79,6*) (L.).

Hexane *n* (π 29,76).	**68,95**	**68∽**	Utilisé hexane impur. Recommencer.				Lecat.	[1100]
B. (θ 288,5; π 47,9).	**80,2**	***78,35**	**†37,5**	**39,4**	**8715**	**— 0,5*†**	*Très net ! † Par l'eau. Aussi	
(δ 90006)	par approximations successives. *†50 % — 0,2; 60 % : — 0,5. L.							[*1101*]
R. hexane (F 6,5) .	**80,75**	***72∽**	**40∽**	**43,5∽**	**806**	**1,9**	*Ut. constit. impurs. L.	[*1102*]
R. hexadiène 1. 3.	**80,8**	***73∽**	**40∽**	**42,5∽**	—	**1,5**	*Ut. 8 gr. Rh. Ref. en >. L.	[*1103*]
Heptane *n.* (θ 267) .	**98,45**	Pas azéotropisme. Assez net.				95 : 0∽	Lecat.	[1104]

Diéthylcétone (M 86; δ 8335; *E 102,2*) (Lecat).

B. (θ 288,5; π 47,9).	80,2	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0*	*Vérifié.	[1105]
R. hexane (θ 280) . .	80,75	Pas azéotropisme. Assez net.				10 : 0	Lecat.	[1106]
Heptane *n.* (M 100).	**98,45**	***98,2∽**	**25∽**	**28,5∽**	—	**0,1∽**	*Ut. 10 gr. hept. Ref. > . L.	[*1107*]
M. R. hexane (δ 778)	**101,8**	***100,5**	**40∽**	**43,5∽**	**799∽**	**0∽**	*Assez net. Lecat.	[*1108*]
Toluène (F — 94,5) .	110,7	Pas azéotropisme. Très net !				90 : 0*	*75 % : 0°. L.	[1109]

M. P. c. (M 86; δ 8264; F — 83,5; *E 102,25*) (L.).

M. R. hexane (δ 778).	**101,8**	***100,6**	**40∽**	**43,5**	**795**	**0∽**	*Assez net. L.	[*1110*]
Toluène (δ 8845). . .	110,7	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0*	*75 % : 0°. Lecat.	[1111]

Cyclohexanone (M 98; F — 28; *E 156,7*).

Pinène α (δ 8755) .	**155,8**	***154,8**	**40∽**	Dosage grossier	**0,2**	*Assez net. Lecat.	[*1112*]
Camphène (F 58) . .	**158∽**	Azéotropisme douteux. Ut. camphène impur. Recommencer. Lecat.					[1113]

Camphre (M 152; F 176,4; *E 208,9*).

Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Très net !	Lecat.	[1114]

Conclusions. — 12 cas d'az. Sauf dans deux cas (assez douteux), l'écart est faible. La chute de temp. par mixtion des constituants est nulle ou à peu près ; elle est négative pour le système [*1101*].

Opérer sur : *acétone* (*56,25*) et R. pentane (50), di. F̄ (58,2); *M. É. c.* (*79,6*) et hexane (68,9), M R. pentane (71,5); *biacétyle* (*87,5*) et b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexène (82,75), R. hexadiènes : 1. 3. (80,8), — 1. 4. (85,5∽), isoheptane (90,3); *M. P̄. c.* (*94*) et heptane iso (90,3), — *n.* (98,45); *di. É. c.* (*102,2*) et isoheptane (90,3), diisobutylène (102,5), di. B̄ (109); *M. P. c* (*102,25*) et heptane *n* (98,45), diisobutylène (102,5); *pinacoline* (106∽) et di B̄ (109), toluène (110,7); *M. B̄. c.* (*116,85*) et toluène (110,7), R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1.1, (120); *É. P. c.* (*123*) et di. M. R. hexanes. 1.1 (120), 1,4. (120,5), octane (125,8); *R. pentanone* (*130,3*) ou *o.c. mésityle* (*130,5*) et octane *n* (125,8); *acétyl. c.* (138) et E. b (136,15), xylènes *p.* (138,2), *m.* (139,0), *o* (142,6), φ. acétylène (142); *M. Ā. c.* (*144*) ou *di. P. c.* (*144∽*) et φ acétylène (142), xylène *o.* (142,6), φ. éth. (145,7); *R hexanone* (*156,7*) et P̄. b. (153), P. b. (158); *di. B. c.* (*166*) et mésitylène (164,0), pseudocumol (169); *M. hexylc.* (*173*) et décane *n.* (173), carvomenthène (174), cymène (175,3); *É. acétylac.* (*178,5*) ou *R. heptanone* (*179,5*) et carvène (177,8), terpinène (181); *fenchone* (*193*) ou *acétonylac.* (*194,5*) et Ā. b. (193); *É. φ. c.* (*215,5*) et tri. É. b. s. (216).

159. Cétones et Nitriles.

OPÉRER SUR : *M. É. c.* (*79,6*) et acétonitrile (81,6); *M. P. c.* (*94*) ou *di. É c.* (*102,2*) ou *M. P. c.* (*102,25*) et propion. (97,1); *pinacoline* (*106∽*) et cyan. P̄ (107,5); *M. B. c.* (*116,85*) et butyron. (118,5); *M. Ā. c.* (*144*) ou *di. P. c.* (*144∽*) et capron. (155); *fenchone* (193) ou *acétonylac.* (*194,3*) et benzon. (191,3); *pulégone* (*221,5*) et n. malon. (218,5); *dibenzylc.* (*230*) ou *M. nonylc.* (*232*) et cy. benzyle (232).

160. Cétones et Oxydes.

Acétone (M 58; δ 8125; π 52,2; θ 232,6; F — 94,3; *E 56,25*).

Ox. É (*E 34,6*) . . . (M 74) (δ 73625) (θ 193,8) (π 35,6) (F — 123,3)	Isobare : HAYWOOD [*217*]. — Pas az. : RYLAND [*535/8*]. — Voir aussi ZAWIDZKI [*726*]. — Conc., pour de faibles pressions, déterminées par indices rétraction : CUNAEUS [*98/9*]. — Isoth. +. Les courbes (p, t) des constituants se rencontrent : EBERSOLE [*156*]. — L'isoth. de 0° aurait un maximé dans le voisinage de l'éther. Désaccord entre Cunaeus et van der Waals [*656*]. L'isoth. partielle de l'éther a une inflexion à 34 % ac. Celle de l'acétone est +. GERRITS [*185/7*]. — Tv. et viscosité : FAUST [*163*].							[1115]
Ox. M, P (M 74). . .	38,9	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,1∽	LECAT.	[1116]
Méthylal (δ 8855) . .	42,1	Pas azéotropisme. Net.					LECAT.	[1117]
Ox. É, P (δ 7545) .	**63,6**	***56,1∽**	**90∽**	**93,5∽**	**804**	**0,2∽**	*Ut. 4 gr. ox. 63/4. Ref. L.	[*1118*]
Acétal (θ 254,4) . . .	104,5	Pas azéotropisme. Très net !					LECAT.	[1119]

M. É. c. (*79,6*) et Acétal (104,5). — Pas azéotropisme. Net. LECAT. [1120]

Diéthylc. (M 86; δ 8335; *E 102,2*) (LECAT).

Acétal (M 118). . .	**104,5**	**101**	Peu net. Ut. 10 gr. acétal 104/5. Refaire en plus grand.	[*1121*]

R. hexanone (M 98; F — 28; *E 156,7*).

Anisol (δ 1,01237) .	**153,85**	***152,5∽**	**25∽**	**27∽**	—	**0,3∽**	*Assez net. LECAT.	[*1122*]

M. hexylcétone (M 128; F — 16; *E 173*).

Phénétol (F — 33,5)	**171,5**	***170,5**	Non dosé. Étud. les phén. mixt. !	*Peu net. LECAT.	[*1123*]

Fenchone (M 152; F 5; *E 193*) (LECAT).

Ox. M, isobornyle*	**192,2**	**191**	Peu net. Ut. 17 gr. ox. 192-193,7. Ref. *Voir l'*Appendice*.	[*1124*]

Camphre (M 152; F 176,4; *E 208,9*).

*Éther M. terpinéol .	216,3	Pas azéotropisme. Très net. — *Voir l'*Appendice*. — LECAT.	[1125]

Pulégone (M 152; δ 850∽; *E 221,5*).

*Éther M. terpinéol .	216,3	Pas azéotropisme. Net. *Voir l'*Appendice*. LECAT.	[1126]

CONCLUSIONS. — Les données sont insuffisantes : on n'a encore constaté que 5 cas d'azéotropisme. L'écart est toujours faible.

OPÉRER SUR : *M. É. c.* (*79,6*) et ox. tri M. éth. (75,5) *biacétyle* (*87,5*) et ox. P (90,7); *M. P. c.* (*102,25*) ou *pinacoline* (*106∽*) et acétal (104,5); *M. B. c.* (*116,85*) et ox. É, Ā (112); *É. P. c.* (*123*) ou *di. P. c.* (*124*) et ox. B̄ (122); *M. hexylc.* (*173*) et ox. M, benzyle (170,5), ox. Ā (172,7), éther M. *p.* crésol (175,3); *É. acétylac.* (*178,5*) ou *R. heptanone* (*179,5*) et cinéol (176,3), éther M. *m.* crésol (177,2), pinol (183,8); *fenchone* (*193*) et éther É. *m.* crésol (192∽); *acétophénone* (*202*) et ox. É, isobornyle (203,5); *dibenzylc.* (*230*) et safrol (232); *carvénone* (*230*) et anéthol (233,8).

161. Cétones et Oxydes-Phénols.

Gayacol (M 124; δ 1,1534; F 31,5; *E 205,1*).

*Acétophénone (202), **Camphre (208,9). Pas azéotropisme. *Net. **Très net. — LECAT. [1127/8]

REMARQUE. — La fonction oxyde est favorable à l'azéotropisme de première espèce; c'est l'inverse pour la fonction phénol.

OPÉRER SUR : *gayacol* (*205,1*) et menthone (207); *guéthol* (*216*) ou *créosol* (*221,5*) et É. φ. c. (215), P̄. φ. c. (217); *éther mono M. pyrocatéchine* (*241*) et carvénone (236).

162. Cétones et Substances diverses.

Acétone et Trinitroglycérine. — L'isotherme a une inflexion. RAOULT; MARSHALL [*387*, p. 1371]. [1129]

Diéthylcétone (M 86; δ 8335; *E 102,2*).

Pyridine (δ 1,034). .	115,5	Pas azéotropisme. Assez net. Utilisé 15 gr. di. É. c. LECAT.	[1130]



Ox. mésityle (M 98; δ 879∽; *E 130,5*) (Lecat).

Pyrrol (δ 987∽) . .	130.5	128∽	Non dosé*.			50 : 1,5∽	*Ut. 4 gr. pyr. Refaire.	[*1131*]

Opérer sur : *acétone* (*56,25*) et séléniure M (58,2), M. carbylam. (59,6); *M. E. c.* (*79,6*) et É. carbylam. (78,1), M. pyrroline (79,5), tellurure M (82); *biacétyle* (*87,5*) et pyrrolidine (88), dichloracétald. (89), pyrroline (90,5); *M. P. c.* (*94*) et ac. dithioacét. (93); *di. É. c.* (*102,2*) ou *M. P. c.* (*102,25*) et chl. cacodyle (100), pipéridine (105,7); *pinacoline* (*106∽*) et pipéridine (105,7), séléniure É (108); *M. B̄. c.* (*116,85*) et pyridine (115,5), cyanocarb. É (115,5); *R. pentanone* (*130,3*) et pyrrol (130); *acétylac.* (*138*) et tellurure É (137,5); *M. Ā. c.* (*144*) ou *di. P. c.* (*144∽*) et pyrazoline (144); *R. hexanone* (*156,7*) et pentafl. Sb (155), lutidine α (155,5); *É. acétylac.* (*178,5*) ou *R. heptanone* (*179,5*) et collidine α (178,5); *fenchone* (*193*) ou *acétonylac.* (*194,3*) et acétylphénol (193), ald. salicyl. (196,7); *phorone* (*198*) et ald. salicyl. (196,7); *acétophénone* (*202*) et É. acétamide (205); *menthone* (*207*) ou *camphre* (*208,9*) et pyridazine (206,5), décahydroquinoléine (206,5), chloraniline *o.* (207); *pulégone* (*221,5*) et acétamide (222); *dibenzylc.* (*230*) ou *M. nonylc.* (*232*) et chloraniline *p.* (231,5∽); *benzylac.* (*235,5*) ou *carvénone* (*236*) et di. M. sulfone (237), quinoléine (238,5∽).

163. Cétones-Éthers sels et Cétones halogénées.

Opérer sur : *acétylacét.* : *M* (*169,5*) et trichlorac. (171), dichlorac. *s.* (172,5∽); — *É* (*180,7*) ou *M. acétylacét. É* (*186,8*) et tétrachlorac. (183).

164. Cétones-Éthers sels et Dérivés halogénés (L.).

Dosage en éliminant l'éther par l'alcali. Approx. success. Règle du point-milieu.

Acétylacét. M (M 116; δ 1,046∽; *E 169,5*) (Lecat).

Tétrachloréthane *s.* .	146,25	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0,1	Lecat.	[1133]
Bromb. (δ 1,52185).	156,15	*154,7	10∽	12	1,472	0,2∽	*Assez net. L.	[*1134*]
Pentachloréthane	161,95	*<159,4	<60	<69	—	60 : 0,2∽	*Assez net. L.	[*1135*]
Chl. benzyl. (F -39,0)	179,35	*167,5∽	<80	<82	—	80 : 0,4	*Ut. 15 gr. ac. Ref. >.	[*1136*]
Iodb. (M 203,9). . .	188,55	*169∽	>90			90 : 0,4∽	*Ut. 20 gr. ac. Ref. >.	[*1137*]

Acétylacét. É (M 130; δ 1,0465; *E 180,7*) (Lecat).

Bromb. (θ 397) . . .	156,15	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0,4	L.	[1138]
Pentachloréthane . .	161,95	Azéotropisme douteux.*				10 : 0,1∽	*Ut. 50 gr. pent. Ref. >.	[1139]
Chl. benzyle (F -39)	179,35	*175	35∽	34∽	1,069∽	**0,5	*Lente act. chim. **50 : 0,7.	[*1140*]
Bromtoluol *o.* . .	181,75	*176,5	43∽	50∽	—	1	Assez net.	[*1141*]
Perchloréthane. .	185	*177,5∽	Non dosé.			45 : 0,7∽	* Ut. 15 gr. per. Ref. >.	[*1142*]
Bromtoluol *p.*. . .	185	*177,5	52∽	60∽	1,225	1,5	* Assez net.	[*1143*]
Iodb. (M 203,9) . .	188,55	*178,0	48∽	60∽	1,440∽	**1,7	* Net. ** 40 % : 1,5.	[*1144*]
Br. benzyle (M 171) .	198,5	Az. douteux. Lente act. chim. Opér. sommaire, ut. 30 gr. ac. Ref. en >.						[1145]
Chl. benzylidène . .	205,1	Pas azéotropisme. Lente action chimique à l'ébullition.						[1146]

Conclusions. — Les 9 cas d'az., bien que n'étant pas très nets au point de vue quantitatif, suffisent à montrer que l'introduction de la fonction cétonique dans les éthers sels (qui leur communique un caractère acide) développe leur aptitude à donner l'az. avec les dérivés halogénés, c'est-à-dire accroît ∇ (qui peut ici atteindre 22) ainsi que l'écart maximé (voisin de 4,5). Cf. listes n^os **6,148**. La mixtion produit une chute de temp. relativement peu élevée; en ce qui concerne la variation de volume, les données sont insuffisantes.

Opérer sur : *acétylacét. M* (*169,5*) et i. Ā (147,5), bromoforme (148,3), chlortoluol *o, p.* (159; 161,3), trichlorhydrine (158), dichlorb. *p.* (173,5), bromtoluol *o, p.* (181,75; 185), perchloréthane (185); *acétylacét. É* (*180,7*) et chlortoluol o, p. (159; 161,3), trichlorhydrine (158), dichlorb. *p.* (173,5), i. éthylidène (178), tétrabromméthane (189,5), iod. R. hexane (193,5), chlorbromb. *p* (196,5), br. tétraméthylène (198); *M. acétylacét. É* (*186,8*) et dichlorb. *p* (173,5), i. éthylidène (178), chl. benzyle (179,35), bromtoluol *o.* (181,75), *p.* (185,2), perchloréthane (185), iodb. (188,55), tétrabrométhane (189,5), diiodéth. (192), chlorbromb. *p* (196,5), br. benzyle (198,5∽).

165. Cétones-Éthers sels et Dérivés halogénés-Éthers sels.

Opérer sur : *acétylacét. M* (*169,5*) et trichloracét. É (167,5), chloracét. B̄ (170); *acétylacét. É* (*180,7*) et bromisobut. É. α (178); *M. acétylacét. É* (*186,8*) et chloracét. Ā (190,5). — Remarque : Il est probable que, éventuellement, l'az. sera tantôt de première, tantôt de seconde espèce.

166. Cétones-Éthers sels et Dérivés halogénés-Oxydes.

Opérer sur : *acétylacét. É* (*180,7*) ou *M* (*186,8*) et acétal dichloré (183,5).

167. Cétones-Éthers sels et Dérivés sulfurés.

Opérer sur : *acétylacét. M* (*169,5∽*) et thiophénol (170), s. B̄ (171); *M. acétylacét. É* (*186,8*) et s. M, ? (187,5).

168. Cétones-Éthers sels et Éthers sels.

Opérer sur : *acétylacét. M* (*169,5∽*) et carb. P (168), isoval. B̄ (168,7), lact. P (171,7); *acétylacét. É* (*180,7*) et but. Ā (178,6), malon. M (181), lact. B̄ (182,15); *M.-* (*186,8*) et oxal. É (185,0), sulf. M (188,4), carb. B̄ (190,3).

169. Cétones-Éthers sels et Hydrocarbures (L.).

Dosage en isolant l'hydr. par une solution alcaline. Approx. success. Règle du point-milieu.

Acétylacét. M (M 116; δ 1,046∽; F < — 52; *E 169,5∽*).

Xylène *m*. (δ 881). .	139,0	Pas azéotropisme. Peu net.*				5 : 0,7	*Ut. 7 gr. ac. Ref. >.	[1147]
φ. éth. (δ 935∽) . .	**145,7**	***143**	**27∽**	**24∽**	**960∽**	**2,8**	*Assez net. Lecat.	[*1148*]
Pinène α (δ 875∽).	**155,8**	***150,5**	**36**	**40**	**926**	**5**	*Net.— *N.B.* A l'ébullition, ac-	
(M 136 ; F — 65∽)		tion chimique très sensible. Lecat.						[*1149*]
Mésitylène (M 120).	**164,0**	***160,5∽**	**43∽**	**44∽**	—	**3∽**	*Ut. 11 gr. M. Ref. >. L.	[*1150*]
Menthène (δ 8226).	**170,8**	***160**	**52**	**56**	**915**	**5**	*Assez net. Ut. 12 gr. menthène	
(M 138 ; F — 70∽)		169,5-171,5. — Lente action chimique à l'ébullition. Lecat.						[*1151*]
Carvène (δ 8585). .	**177,8**	***162,7**	**61**	**65∽**	**958∽**	**3,6**	*Assez net. — *N. B.* Action	
		chimique très sensible à l'ébullition. Lecat.						[*1152*]

Acétylacét. É (M 130 ; δ 1,0465 ; *E 180,7*).

φ. éth. (δ 935). . . .	**145,7**	***145,2**	**5**	**3**	**940**	**0,6**	*Assez net. Lecat.	[*1153*]
Pinène α (M 136) .	**155,8**	***153,35**	**†22**	**23**	**906**	****4**	*Très net. † Par δ (arc). **9 : 2,3.	
(F — 65∽)		Mixtion lente. Tracer courbe de saturation ! — A l'ébul., act. chim. assez rapide. L.						[*1154*]
Di. Ā (M 142 ; F — 52,5)	**160,25**	***158,5∽**	**24∽**	**26∽**	**817∽**	**2,5**	*Ut. 15 gr. di. Ref. > L.	[*1155*]
Pinène β (δ 888) . .	**163,8**	***159,5**	**<35**	**<37**	920∽	**35 : 5**	*Assez net. Lecat.	[*1156*]
Mésitylène (M 120).	**164,0**	*162,2	****31∽**	**30∽**	**925∽**	**2,4** vérif.	*Assez net. **Le mésitylène est	
(δ 884 ; θ 367,7∽)		un peu soluble dans la solution alcaline de l'éther acétoacét. Lecat.						[*1157*]
Pseudocumol . . .	**169**	*166,5	**37**	**36∽**	**937**	****2,7**	*Assez net. **50 : 3,3.	[*1158*]
Cymène (δ 8723). .	**175,3**	***172∽**	**<45**	**<46**	**933**	**45 : 3**	*Ut. 20 gr. cy. 174,5-176. Ref.	[*1159*]
Carvène (δ 8585). .	**177,8**	***169,05**	**†43**	**44**	**929**	****3,8**	*Très net. † Par δ (arc). **55 : 4,5	
(M 136 ; F — 76,7) .		A l'ébullition, action chimique assez rapide.— La conc. varie avec la pression.						[*1160*]
Terpinène (M 136).	**181∽**	***171**	**49**	**50**	—	**4,3**	*Net. Lecat.	[*1161*]
Tri É. b. *s*. (M 182) .	216	Pas azéotropisme. Net.				**95 : 0,2**	Lecat.	[1162]

Conclusions. — On voit nettement que l'introduction de la fonction cétonique dans les éthers sels développe l'aptitude à former des mélanges az. avec les hydroc. (comme aussi, on l'a vu, liste 164, avec les dérivés halogénés). Les systèmes cétones-hydroc. sont cependant rarement az. (liste 158), mais la fonction CO communique aux éthers-sels un caractère acide (liste 17). La présence de doubles soudures (véritable fonction) exalte, comme cela arrive très souvent [cf. texte, n° 25], l'écart et accroît ∇. Avec les hydroc. saturés, ∇ ne dépasse guère 30° ; s'il y a au moins une double soudure, ∇ atteint et dépasse même peut-être 38° et l'écart, pour Δ = 0, est 10°. — La mixtion amène une chute de temp. assez grande, eu égard à ce qui a lieu pour les fonctions simples. Quant à la dilatation, elle est assez forte, comme le montre la courbe qui traduit la relation (grossière) entre la conc. mesurée et la conc. que donne δ par la règle des mélanges.

Opérer sur : *acétylacét. M* (*169,5∽*) et E. b. (136,15), xylènes *p*., *o*. (138,2 ; 142,6), φ. acétylène (142), nonane (149,5), P. b. (158), di. Ā (160,25), pinène β (163,8), décane (173), cymène (175,3), terpinolène (184,5) ; *d'É* (*180,7*) et P̄. b. (153), P. b. (158), camphène (158∽), camphane (160,5), menthène (170,8), décane (173), terpinolène (184,5), Ā. b. (193) ; *M. acétylacét. É* (*186,8*) et di. Ā (160,25), pinène β (163,8), mésitylène (164,0), pseudocumol (169), menthène (170,8), carvomenthène (174), cymène (175,3), carvène (177,8), terpinène (181), Ā. b. (193), dihydronaphtaline (212), tri. É. b. *s*. (216), naphtaline (218,05).

170. Cétones-Éthers sels et Oxydes.

Acétylacét. É (*180,7*) et Cinéol (176,3) ⟶ < 175. Non dosé. Refaire en grand. Lecat. [*1163*]

Opérer sur : *acétylacét.* : *M* (*169,5∽*) et ox. M. benzyle (170,5), phénétol (171,5), ox. Ā (172,7) ; — *d'É* (*180,7*) et pinol (183,8) ; *M. acétylacét. É* (*186,8*) et pinol (183,8), éther É *p*. crésol (189,2).

171. Cétones halogénées entre elles.

Opérer sur : trichloracétone (171) et dichloracétone *s*. (172,5∽).

172. Cétones halogénées et Dérivés halogénés.

Acétone chlorée (*119*) et Tétrachloréth. (120,8) ⟶ 118∽. Non dosé. Refaire en grand. Lecat. [*1164*]

Opérer sur : *ac. chlorée* (*119*) et chlori.-éthylidène (118), i. B̄ (120), br. Ā (120,2) ; *trichlorac.* (*171*) ou *dichlorac. s.* (*172,5*) et dichlorb. *p*. (173,5) ; *tétrachlorac.* (*183*) et chl. benzyle (179,35), i. méth. (180), bromtoluol *o*. (181,75), *m*. (184), *p*. (185), perchloréthane (185) ; *perchlorac.* (*203*) et br. benzyle (198,5∽), chl. benzylidène (205,1).

Remarque. — Il ne serait pas impossible que l'azéotropisme fût quelquefois de 2e espèce.

173. Cétones halogénées et Dérivés halogénés-Éthers sels.

OPÉRER SUR : *acétone chlorée* (*119*) et chlorform. P (115,2); *trichlorac.* (*171*) ou *dichlorac. s.* (*172,5∽*) et chloracét. B̄ (170). — MÊME REMARQUE qu'au 172.

174. Cétones halogénées et Dérivés halogénés-Oxydes.

OPÉRER SUR : *ac. chlorée* (*119*) et épichlorhydrine α (116,45); *tétrachlorac.* (*183*) et acétal dichloré (183,5).

175. Cétones halogénées et Dérivés nitrés.

OPÉRER SUR : *ac. chlorée* (*119*) et nitroéth. (114,5), nitropropane β (118,5∽); *perchlorac.* (*203*) et nitro. R. hexane (205,5).

176. Cétones halogénées et Dérivés sulfurés.

OPÉRER SUR : *ac. chlorée* (*119*) et merc. Ā (120); *trichlorac.* (*171*) ou *dichloracétone s.* (*172,5*) et thiophénol (170), s. B̄ (171); *tétrachlorac.* (*183*) et tétra. M. thiophène (183).

177. Cétones halogénées et Éthers sels.

Acétone chlorée (M 92,5; δ 1.178; *E 119*) (LECAT).

Acét. B̄ (θ 288,3). .	118,0	116∽	Non dosé. Opér. somm.	40 : 0,5	Recommencer	[*1165*]
But. É (θ 292,8) . .	119,9	117∽	Non dosé. Opér. somm.	60 : 0,4	en grand.	[*1166*]

OPÉRER SUR : *ac. chlorée* (*119*) et bor. É (119,5), silic. M (121), sulfite M (121,5); *trichloracétone* (*171*) ou *dichlorac. s.* (*172,5*) et lact. P (171,7), oxal. M, E (173,7); *tétrachlorac.* (*183*) et malon. M (181), lact. B̄ (182,15), oxal. E (185,0); *perchlorac.* (*203*) et lact Ā (202,4), acét. benzyle (215,6). — REMARQUE. Il est probable que, dans certains cas, l'az. sera de seconde espèce.

178. Cétones halogénées et Hydrocarbures.

Acétone chlorée (M 92,5; δ 1.178; *E 119*) (LECAT).

Di.M.R.hexane 1.3.	120,5	*117,5∽	Non dosé.	1∽	*Ut. 7 gr. di.Ref. en >.	[*1167*]

OPÉRER SUR : *chloracétone* (*119*) et R. heptane (117,5); *trichlorac.* (*171*) ou *dichlorac. s.* (*172,5∽*) et pseudocumol (169), menthène (170,8), décane *n.* (173); *tétrachlorac.* (*183*) et terpinène (181), terpinolène (185).

179. Cétones halogénées et Nitriles.

OPÉRER SUR : *ac. chlorée* (*119*) et butyronitrile (118,5), nitrile crotonique (118,5).

180. Cétones halogénées et Oxydes.

OPÉRER SUR : *ac. chlorée* (*119*) et ox. B̄ (122∽); *trichlorac.* (*171*) ou *dichlorac. s.* (*172,5∽*) et ox. M, benzyle (170,5), phénétol (171,5), ox. Ā (172,7); *tétrachlorac.* (*183*) et pinol (183,8); *perchlorac.* (*203*) et ox. E, isobornyle (203,5), vératrol (205,5).

181. Cétones halogénées et Phénols.

OPÉRER SUR : *tétrachlorac.* (*183*) et phénol (181,5); *perchlorac.* (*203*) et crésols *p.* (201,8), *m.* (202,8). — REMARQUE. — Il est difficile de prévoir s'il y aura az. de 1. ou de 2. espèce.

182. Cétones halogénées et Substances diverses.

OPÉRER SUR : *tétrachloracétone* (*183*) et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184), iode (185,3).

183. Dérivés halogénés entre eux.

Chl.É (θ 182,5)	Br. vinyle . .	13,3	15,8	Pas azéotropisme. Peu net. | 80 : 0,2∽ | LECAT.	[1168]
(π 54,0)	Chloroforme .	—	(61,2)	0,1 % de chlorure abaisse *E* de 2°. | WADE, *al.* [*676*].	[1168*a*]
Br. É (θ 236) .	Chloroforme .	(38,4)	(61,2)	Pas azéotropisme. | RYLAND [*535/8*].	[1169]
(F−119)	J.É (F−110,9)	—	(72,3)	Pas az. Isotherme +, ∽ rectiligne. | G. [*205*, p. 517].	[1170]
Dichlméthan.	J. M (F−66,1)	41,8	42,6	Pas azéotropisme. Assez net. | 60 : 0,1∽ | LECAT.	[1171]
Chloroforme .	J. É	(61,2)	(72,3)	Pas azéotropisme. RYLAND [*535/8*].	[1172]
(θ 262,9)	CCl⁴ (θ 283,2)	—	76,75	Pas az. Isoth. +. Isobare. HAYWOOD [*217*], SPEYERS [*609*, p. 342].	
(π 53,8)	(F−22,95)	ZAWIDZKI [*726*]. Mixtion : dilatation < 0,3 %; chute de temp. : BAUD [*Bull.*			
(F−63,3)	(π 44,97)	*Soc. chim. France* (4) 7 (1910), p. 117].			[1173]
—	Bichl. éth. . .	(61,2)	(83,7)	Sont difficiles à séparer par distill. fractionnée. WULF [*699*].	
—	(θ 289,3)	—	83,7	Il est assez aisé de les séparer par cette voie (col. Y.). LECAT.	[1174]
—	Chlorb. (θ 360)	—	(131,8)	Chaleur mixtion : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.].	[1174*a*]
Br. P.	J. É	71,0	72,3	Pas azéotropisme. Très net. | 90 : 0∽ | LECAT.	[1175]
J. É (δ 1,9795)	Br. B. 3 . . .	72,3	73,5	Pas azéotropisme. Très net. | 90 : 0∽ | LECAT.	[1176]
—	CCl⁴ (π 44,97)	(72,3)	(76,75)	Pas az. KONOVALOV [*277/8; 281/2*]. Cf. YOUNG. 14 points de l'isoth. 49,99. Dosage par courbe de l'indice réfraction. Équ. Duhem-Margules. ZAW. [*726*].	[1177]

Br. B. 3. . . .	CCl^4	73,3	76,75	Pas azéotropisme. Très net!	90 : 0,1	LECAT.	[1178]
CCl^4 (θ 283,2)	Bichl. éth. . .	76,75	83,7	Pas azéotropisme. Très net !	90 : 0,1	LECAT.	[1179]
(π 44,97)	Bibr. éth. . .	—	(131,5)	Mixtion : dilat. < 0,3 %; chute temp. : BAUD [*Bull. Soc. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. Pas az. ROSANOV, *al.* [*522*].			[1180]
(F−22,95)	(F 10,0)						
—	Chlorbenzol .	—	(131,8)	Pas az. L'isoth. 28°53 est +, faible courbure. KOHNSTAMM [*260*, p. 185], DALFSEN [*101*]. Mixtion, moléc. à moléc., contraction 0,12 %.	0,4	YOUNG [*712*].	[1181]
Bichl. éth. . .	Trichloréth. .	83,7	86,95	Pas azéotropisme. Net.	90 : 0∽	LECAT.	[1182]
(π 53)	Br. éthylène .	—	(131,5)	Ch. mixt.: BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.]. Pas az. L.			[1182*a*]
Fluorb. (85,2) et chlb. (131,8), brb. (156,15), iodb. (188,55). Écart entre isobare et corde. YOUNG [*704*].							[1183/5]
Dichl. br. m. .	Br. B̄ (F—100)	90,2	91,6	Pas azéotrop. Assez net!	95: −0,1∽	LECAT.	[1186]
J. B̄ (M 183,9)	Br. Ā (δ 1,236)	**120**	**120,2**	**119,7∽** Ut. 40 gr. de chaq.	**50 : 0,5∽**	Ref. >! LECAT.	[*1187*]
(δ 1,6401)	**Tétrachloréthyl.** .	—	**120,8**	**119,8∽** Ut. 50 gr. i.	**70 : 0,3∽**	Ref. >! LECAT.	[*1188*]
(F−90,7)	Bibr. éth. . .	120,4	129,8	Pas azéotropisme.		HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1056].	[1189]
—	Bromoforme .	120,4	147	Pas azéotropisme.		HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1056].	[1190]
Br. Ā	**Tétrachloréthyl.** .	**120,2**	**120,8**	**120∽** Ut. 50 gr. br. Ref. en >!	**70 : 0,3**	LECAT.	[*1191*]
Bibr. éth. . .	**Chlorbenzol**	**131,5**	**131,8**	**129,75** | **55∽** | **41∽** | **1,534** (dil.)	**1,8**	Très net! LECAT.	
(M 188)	(θ 360)	Chaleur absorbée par mixtion : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 et s.].					[*1192*]
(δ 2,2132)	Br. propylène	129	141	134 (sic!) | 50 | « Inséparables par distillation » (!) BAUER [*23*].			
(F 10,01)	Pas az. Isoth. (19 points) de 85°05 est rectiligne; dosage par courbe-indice réfraction. Vérification de l'équation de Duhem-Margules. ZAWIDZKI [*726, 729, 730*].						[1193]
—	Bromoforme .	129,8	147	Pas azéotropisme.		HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1056].	[1193*a*]
	Bromob. (θ 397)	129,8	152/3	Pas azéotropisme.		HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1056].	[1194]
Chlorbenzol. .	—	132	156	Isoth. et isobares ∽ rectilignes. Les π sont ∽ égales pour les deux constituants. Pas d'effets de mixtion. YOUNG [*703*, p. 772; *704*, p. 71; *712*].			[1195]
(π 44,62)							
(F−45)	Iodb. (π 44,62)	132	188,55	Écart entre isobare d'ébullit. et corde. YOUNG [*704*, p. 71].			[1196]
Tétrachᵗʰᵃⁿᵉ *s.*	J. Ā (M 198) .	146,25	147,5	Pas azéotropisme. Net.	80: −0,2∽	LECAT.	[1197]
J. Ā (δ 1,4676)	Bromoforme .	147,5	148,3	Az. dout. Ut 40 gr. i.*.	80: −0,2∽	*Ref. en >. L.	[1198]
Brombenzol .	Chlortoluol *o.*	156,1	159∽	Pas azéotropisme. Très net.	70 : 0∽	LECAT.	[1199]
Chlortol. *p.* .	Pentachlorᵃⁿᵉ.	161,3	161,95	Pas azéot. Net. Contraction :	50 : −1,1	LECAT.	[1200]
Chl. benzyle .	Bromtoluol *o.*	179,35	181,75	Pas azéotropisme. Très net.	80 : 0∽	LECAT.	[1201]
Perchloréthane. .	Bromtoluol *p.*	185	**184,8∽**	**184,5∽** Ut. 60 gr. perchl.	60 : −0,6	Ref. >. LECAT.	[*1202*]

CONCLUSIONS. — On n'a constaté que 5 cas d'az. dans les systèmes binaires formés de dérivés halogénés, 25 systèmes ont cependant été choisis de manière à ce que Δ < 5 et souvent même < 2. Il semble que ∇ = 1∽. Dans le système [*1192*], l'écart est assez élevé (1,75). — La mixtion ne produit en général qu'une très faible chute de temp., quelques dizièmes de degré; toutefois dans le système signalé, elle atteint 1°8. Parfois il y a dégagement de chaleur, cas du système non az. [1200]. Quant à la variation de volume, elle est le plus souvent presque nulle ou insensible; dans le système [*1192*], il se produit une dilatation assez considérable, d'où un écart azéotropique relativement grand. Dans le système [1200], il y a contraction.

OPÉRER SUR : trifluoréth. (—51) et fl. É (—42); fl. P (—3) et br. M (4,5); chl. P (46,6) et dichloréth. *cis* (48,35); chl. éthylidène (57,3) et brompropène *cis* (57,8); chloréth. tr. (60,25) et chloroforme (61,2); chl. B̄ (68,9) et chloracétol (69,6); br. B. 3. (73,3) et M. chloroforme (74,1); fluorb. (85,2) et bichl. éth. (83,7), trichloréth. (86,95); i. F̄ (89,1) et dichlorbromméthane (90,2); brom. R. butane (104) et chlorbr. éth. *s.* (106,7); chlordibromméthane (124) et chl. triméth. (125); dichloriodméthane (131) et bibr. éth. (131,5), chlorob. (131,8); br. propylène ord. (141,7) et bromi. éthylidène (144), chlor. R. hexane (141); bromoforme (148,3) et dichlordibrométhane (150,2); pentachloréthane (161,95) et chlortoluol *m.* (162,3); iodb. (188,55) et tétrabromméthane (189,5); diiodéth. (192) et iod. R. hexane (192,5); br. tétraméth. (198) et br. benzyle (198,5∽); bibromb. m. (219) et tribromhydrine (220). — Nous n'osons prédire l'azéotropisme pour aucun de ces systèmes.

184. Dérivés halogénés et Dérivés halogénés acides.

OPÉRER SUR : *chl. éthylidène* (*57,5∽*) et chl. acétyle (55,5); *tétrachl. C* (*76,75* ou *bichl. éth.* (*83,7*) et br. acétyle (81); *dichlorbromméthane* (*90,2*) ou *br. B̄* (*91,6*) et chl. isobutyryle (92); *i. all.* (*102,0*) ou *i. P* (*102,4*) et br. propionyle (103,8); *trichlorhydrine* (*158*) ou *chlortoluol p.* (*161,3*) ou *pentachloréthane* (*161,95*) et chl. fumarique (160); *br. benzyle* (*198,5∽*) et chl. benzoyle (195); *bibrombenzène m.* (*219*) ou *tribromhydrine* (*220*) et br. benzoyle (218,5∽).

185. Dérivés halogénés et Dérivés halogénés-Dérivés nitrés.

OPÉRER SUR : *br. éthylidène* (*110∽*) ou *trichloréthane as.* (*113,5*) et chloropicrine (111,9); *i. B̄* (*120*) ou *br. Ā* (*120,2*) ou *tétrachloréth.* (*120,8*) ou *chlordibromméthane* (*124*) et chlornitrométhane (122,5); *br. propylène ord* (*141,7*) ou *tétrachloréthane s.* (*146,25*) et bromnitrométhane (144∽).



186. Dérivés halogénés et Dérivés halogénés-Éthers sels.

Br. éthylène (M 188; F 10,0; *E 131,5*) (Lecat).

Chlorac.M(M128.5)	**129,5**	***128∽**	**40∽**	**28∽**	—	**0∽**	*Ut.32gr.chl.129-130.	[*1203*]

Bromb. (M 157; δ 1.52185; θ 397; *E 156,1*) (L.).

Bromacét.É(M167)	**158,2**	***154,5**	**35∽**	**37∽**	—	**0,5∽**	*Opér. sommaire.	[*1204*]

Opérer sur : *br. all.* (*70,5*) ou *br. P* (*71,0*) ou *i. E* (*72,3*) ou *br. B. 3.* (*73,3*) et chlorform. M (71,4); *dichlbromméthane* (*90,2*) ou *br. B̄* (*91,6*) et chlorform. É (93,1); *trichloréthane as.* (*113,5*) et chlorform. P (115,2); *chlorb.* (*131,8*) et chloracét. M (129,5); *br. propylène ord.* (*141,7*) ou *tétrachloréthane s.* (*146,25*) et chloracét. É (143,5); *bromoforme* (*148,3*) et trichloracét. M (152); *bromb.* (*156,1*) ou *trichlorhydrine* (*158*) ou *chlortoluol o.* (*159∽*) et dichloracét. E (157,3∽), bromacét. E (158,2): *chlortoluol p.* (*161,3*) ou *pentachloréthane* (*161,95*) et chloracét. P (161,7∽); *br. triméth.* (*167∽*) et trichloracét. E (167,5); *chl. benzyle* (*179,35*) ou *bromtoluol o.* (*181,75*) et bromisobut. É. α (178); *iodb.* (*188,55*) ou *tétrabromméthane* (*189,5*) ou *diiodéth.* (*192*) et chloracét. Ā (190,5).

187. Dérivés halogénés et Dérivés halogénés-Oxydes.

Ox. M. chloré (M 80,5; δ 1,072; F – 103.5; *E 59,5*) (Lecat).

Chl. éthylid. (M 99)	**57,5**	***<54?**	**>20**	**>24**	—	**20 : 0∽**	*Déf. d'ox., ut. 15 gr. R.	[*1205*]
Tétrachl. C (M 154)	76,75	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0,8∽	Lecat.	[1206]

Épichlorhydrine α (M 92,5; δ 1.203; *E 116,45*) (L.).

Chlorbr. éth. *s.*	**106,7**	***103,5**	**17**	**24**	****1,678**	**20 : 1,3**	*As. n. Ut. 5 g. é. **Dil.!	[*1207*]
J. B̄ (δ 1,6401)	**120**	***110**	**47∽**	**64∽**	****1,425**	**47 : 2**	*Net. **Dilatation. L.	[*1208*]
Br. Ā (δ 1,236)	**120,2∽**	***110,1∽**	Non dosé. Étud. les phénom. de mixt.!				*Assez net. Lecat.	[*1209*]
Tétrachloréthylène	**120,8**	***110,12**	****51,5**	**63,5**	**†1,4175**	**††2,6**	*Très net! La masse mousse fort	
(M 165,8)	à l'ébull. **Vérifié. Dosé par approximations successives. Le dosage en décomposant							
(δ 1,6595)	l'épi. par l'eau chaude acidulée n'est pas possible. L'acide nitrique agit violemment.							
(F – 22,35)	† Dilatation assez grande. †† 60 % : 2°2.						Lecat.	[*1210*]
Chlorb. (π 44,62)	131,8	Azéotropisme douteux. *				90 : 0.6∽	*Ut. 30 gr. épi. Ref. >. L.	[1211]

Acétal chloré (M 139,5; δ 1.0418; *E 156,8*).

Bromb. (δ 1,52185)	**156,1**	**156∽**	Opér. sommaire. Ut. 15 gr. ac. chloré. Ref. en >. Lecat.	[*1212*]

Conclusions. — 6 cas d'az. L'écart est sensiblement plus grand qu'avec les oxydes non-halogénés [liste 196]. L'écart maximé paraît être (du moins pour l'épichlorhydrine *α*, dont la nature est, il est vrai, un peu spéciale) de 8°5 et il semble que ∇ = 16∽. La mixtion détermine une chute de temp. atteignant 2°5 et la dilatation est sensible.

Opérer sur : *ox. M. chloré* (*59,5*) et chl. B. 3. (51,6), chloroforme (61,2), chl. B̄ (68,85), br. P (71), i. E (72,3); *méthylal chloré* (*95*) et bichl. éth. (83,7), trichloréth. (86,95), dichlorbromméthane (90,2), br. B̄ (91,6), i. P (102,4); *ox. M. dichloré* (*105*) et dichlorbromméthane (90,2), br. B̄ (91,6), i. P (102,4), chlorbr. éth. s. (106,7), br. éthylidène (110∽), i. B̄ (120), tétrachloréth. (110,8); *épichlorhydrine α* (*116,45*) et i. P (102,4), br. éthylidène (110∽), bibr. éth. (131,5); *ox. M. tétrachloré* (*130*) ou *épichlorh. β* (*133∽*) et i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8), bibr. éth. (131,5), chlorb. (131,8), br. propylène ord. (141,7), tétrachloréthane *s.* (146,25); *acétal chloré* (*156,8*) et tétrachloréthane *s.* (146,25), bromof. (148,3∽), chlortoluols *o. p. m.* (159∽; 161,3; 162,3), trichlorhydrine (158), pentachloréthane (161,95); *acétal dichloré* (*183,5*) et chl. benzyle (179,35), bromtoluols *o. p.* (181,75; 185), perchloréthane (185), iodb. (188,55), chlorbromb. *p.* (196,5); *acétal trichloré* (*197*) et tétrabromméthane (189,5), iod. R. hexane (192,5), br. tétraméth. (198), br. benzyle (198,5), chl. benzylidène (205,2), trichlorb. 1. 3. 5. (208,3).

188. Dérivés halogénés et Dérivés halogénés-Phénols. (L).

Orthochlorphénol (M 128,5; F 7∽; *E 175,5*).

Tétrachloréthane *s.*	146,25	Pas azéotropisme. Très net.			Lecat.	[1213]
Pentachloréthane	**161,95**	***160**	Non dosé.		*Assez net. L.	[*1214*]
Chl. benzyle (F – 39)	179,35	Action chim. rapide à l'ébullition. Cf. le cas du phénol. Lecat.				[1215]
Bromtoluol *o.*	**181,75**	***171,5**	**† 68∽**	**74∽**	***Ass. net. †Dosé p[r] alcali.**	[*1216*]
Br. benzyle (M 171,9)	198,5∽	Action chim. rapide à l'ébullition. Cf. le cas du phénol. Lecat.				[1217]

Parachlorphénol (M 128,5; F 37; *E 217*) (Lecat).

Chl. benzylidène.	205,1	Action chimique rapide à l'ébullition.	[1218]
Chl. bornyle (F 125)	210∽	206,5∽ | Non dosé. Action chim. sensible à l'ébullition.	[*1219*]

Conclusions. — L'introduction d'halogènes dans les phénols ne modifierait guère la manière dont ils se comportent, au point de vue az., vis-à-vis des dérivés halogénés [cf. liste 198]. Toutefois, des expériences complémentaires devraient être faites.



Opérer sur : *chlorph. o.* (*175,5*) et bromb. (156,1), chlortoluols *o.*, *p.*, *m.* (159; 161,3; 162,3∽), trichlorhydrine (158), br. triméth. (167∽), dichlorb. *p.* (173,5), *o.* (179), bromtoluol *p.* (185), perchloréthane (185), iodb. (188,55), *bromph. o.* (*194,5*) et bromtoluènes *o.*, *m.*, *p.* (181,75; 183,7∽; 185), iodb. (188,55), trichlorb. 1.3.5. (208,3), bibromb. *m.* (219), *chlorph. m.* ou *p.* (*214*; *217*) et iodb. (188,55), br. tétraméth. (198), trichlorb. 1.3.5. (208,3), bibromb. *m* (219), tribromhydrine (220).

189. Dérivés halogénés et Dérivés nitrés.

Nitrométhane (M 61; δ 1,163; F—26,5; *E 101,2∽*).

J. É (M 155,9) . . . (δ 1,9795) (F—110,9) (*E 72,3*)	Tv. totales et partielles pour 10 conc. L'isotherme moléculaire de 65° a un maximé bien net, mais non indiqué, pour ∽ 15 % molée. Tv. partielles déterminées, à l'aide de la méthode graphique de Bose, en partant de la tv. totale. — E_m : 100.8—101 sous 755 mm. Halban [*208*, pp. 139/43, 152]. Opérer sous 760 mm.			[*1220*]
CCl⁴ (δ 1,63255) . .	76,75	<76,2	Défaut de n., ut. 3 g. 101 ,5. Mixtion : 5 → 0,8∽. L.	[*1221*]
J. all. (M 138) . . .	102	*95∽	>35 | *Déf. de n., ut. 3,5 g. 101',5. Mixt. : 35 → 5∽. L.	[*1222*]

Nitrobenzène (M 123; F 5,6; *E 210,85*).

J. M (M 142; F-66,1)	(42,6)	Pas azéotropisme. Isotherme concave. Konovalov [*271*, *272a*, *273*].			[1223]
Tétrachl. C (M 154) . (θ 283,2; π 44,97).	(76,75)	Pas azéotropisme. Isotherme à inflexion. Type 6 du n° **40** du texte. Linebarger [*346b*, pp. 214, 239; *348*, p. 691].			[1224]
Bromb. (δ 1,52182) .	156,1	Pas azéotropisme. Très net!	10 : 0	Lecat.	[1225]
Chl. benzyle (F—39).	179,35	Pas azéotropisme. Très net!	10 : -0,1∽	Lecat.	[1226]
Chl. benzylidène. . .	205,1	Pas az. Isobare légèrement convexe.	*10:-0,1∽	*35 % : ∓ 0.2. Net! L.	[1227]
Chl. bornyle (F 125)	210	205∽ | Opéré en très petit. Refaire.		Lecat.	[*1228*]
Iodtoluol *p.* (F 35).	212∽	208∽ | Opéré en très petit. Refaire.		Lecat.	[*1229*]
Tribromhydrine. . .	220	Pas azéotropisme. Assez net.		Lecat.	[1230]

Nitrotoluol o. (M 137; F—4; *E 222,3∽*).

Tribromhydrine (220). — Pas az. L'expérience n'a toutefois pas grande signification, car le nitrotoluol *o.* bout, sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement. Opérer sous pression réduite. L. [1231]

Conclusions. — L'écart az. est toujours plus élevé pour le nitrométhane que pour les dérivés aromatiques, moins volatils. Des expériences complémentaires s'imposent, notamment en ce qui concerne les phénomènes accompagnant la mixtion.

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et chl. B̄ (68,85), chl. éth. (83,7), trichloréth. (86,95), dichlorbromméthane (90,2), br. B̄ (91,6), i. P (102,4), br. éthylidène (110∽), i. B̄ (120), br. Ā (120,2), tétrachloréth. (120,8), br. éth. (131,5); *nitroéthane* (*114,5*) et i. P (102,4), br. éthylidène (110∽), trichloréthane *as.* (113,5), i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8); *nitropropane α* (*131*) et i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8), br. éth. (131,5), chlorob. (131,8), br. propylène ord. (141,7), tétrachloréthane *s.* (146,25); *nitro. R. hexane* (*205,5*) et chl. benzylidène (205,1), chl. bornyle (210∽).

190. Dérivés halogénés et Dérivés sulfurés.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Mercaptan É (M 62; δ 857; θ 228; F—144,5; *E 36,2*).

Chl. P̄ (M 78,5) . .	**36,25**	***36,15** | **45∽** | **51∽** | —	**50 : 0,1∽**	*Assez net. L.	[*1232*]
Br. É (M 109; F-119)	38,4	Pas azéotropisme. Très net!	50 : 0∽*	*20 % : 0∽. L.	[1233]
Dichlorméthane. . .	41,5	Pas azéotropisme. Très net!	80 : 0,1∽	Lecat.	[1234]

Sulfure M (M 62; θ 231,2; F—38,2; *E 37,2*) (L.).

Chl. P̄ (F—117,0) .	**36,25**	***36** | Non dosé.	**30 : 0,3**	*Peu net. Ut. 8 g. s. Ref.	[*1235*]
Chl. P (θ 221)	46,6	Pas azéotropisme. Très net.	70 : <0,7	Lecat.	[1236]

CS² (M 76; θ 273,5; δ 1,2928; F—111,6; *E 46,25*).

Chl. P̄ (M 78,5). . .	**36,25**	***36,0**	**22∽**	**23∽**	—	**20 : 2,3**	*Net. Lecat.	[*1237*]
Br. É (M 109; F-119)	37,5/8,5	37/8, s.770	32	(40,5)	[E (CS²) : 45,5-45,7]		Ryland. [*535/8*].	
(δ 1,5014; θ 236)	**38,4**	***37,85**	33 (vérif.	**41,3**	**1,418**	**3**†	*Très net! †42 : 4,6. L.	[*1239*]
J. M (δ 2,305∽). . .	**42,6**	***41,65**	**41∽**	**56∽**	**1,884∽**	**4,4**	*Très net. Lecat.	[*1240*]
Chl. P (F—122,8). .	**46,6**	***45,2**	**55∽**	**56∽**	—	**4,7**	*Net. Lecat.	[*1241*]
Chl. éthylidène . .	**57,3**	***46**	**94∽**	**94,5∽**	**1,287**	**0,7**	*Net. Lecat.	[*1242*]
Chloroforme. . . . . (θ 262,9; π 53,8) (M 119,4)	Mixtion, 50 % en poids, dilatation : 0,65 %. | A 16° | isoth. | *97 | Mixtion, vol. égaux, contr. 0,69 %. Guthrie [*205*, pp. 505/6; *p. 513]. Isoth. de 13°8 : Gu. [*205*, p. 514].					*5,1	Bussy, *al.* [*62*, p. 9/16]. *Cf. Timof.	

(δ 1,52635)	(61,2)	Pas az. RYLAND [535 8]. — Id. Difficile à observer, l'isobare étant à peu près			
(F —63,3)		horizontale sur un arc très étendu.		LECAT.	[1244]
Chl. B̄ (M 92,5) . . .	68,9	Pas azéotropisme. Net.	95 : 0,7	LECAT.	[1245]
J. É (δ 1,9795). . . .	Tension de vapeur : GUGLIELMO [203]. — Pas azéotropisme : RYLAND [535/8].				
(F —110,9)	72,3	Pas azéotropisme. Très net.	95 : 0,6	LECAT.	[1246]
Tétrachl. C	(76,75)	Voir déjà : REGNAULT [479/94; 492, p. 21]. BERTHELOT [27, 29/31].			
(M 154)	76,5	Pas az. Isobare. 10 % → 71°3 ; 50 → 55,8 ; 90 → 47,6. « Conc. de la			
(δ 1,63255)		vapeur ne dépend pas de la pression ». BROWN. [*N. B.* : *E* (CS^2) = 46,6].			
(θ 283,2)		Voir aussi : ZAWIDZKI [726], YOUNG [703/4] (déviation de l'isobare), MARILLER [383],			
(π 44,97)		TIMOFEÉV [625]. Isoth. +. Isobare (10 points), courbes tv. part. calculées et mesurées.			
(F —22,95)		ROSANOV, al. [519; 520, pp. 677/80; 514, p. 455; 515, p. 358; 518].			[1247]
Perchloréthane . . .	(185)	Étude ébullioscopique :		RAOULT [466].	[1248]

Mercaptan P (M 76 ; F < — 79 ; *E 67,5*) (LECAT).

Chloroforme (F—63,3)	61,2	Pas azéotropisme. Très net.	10 : 0	LECAT.	[1249]

Thiophène (M 84 ; δ 1,087 ; θ 317.3 ; π 47,4 ; *E 84*).

Tétrachl. C (M 154) .	76,75	Pas azéotropisme. Net.			10 : 0∞	LECAT.	[1250]
Chl. éth. (M 99) . .	**83,7**	***83,5**	Non dosé.	**1,225∞**	**0,2∞**	*Ut. 4 gr. th. Ref. >.L.	[1251]
Trichloréth. (δ 1,5) .	86,95	Pas azéotropisme. Peu net. Ut. 6 gr. thiophène. Ref. en >. LECAT.					[1252]

Mercaptan B̄ (M 90 ; F < — 79 ; *E 88*) (LECAT).

Chl. éth. (M 99). . .	83,7	Pas az. Net. Opér. sommaire.	10 : 0∞	LECAT.	[1253]
Trichloréth. (δ 1,500)	86,95	Pas azéotropisme. Assez net.*	50 : 0,1∞	*Ut. 9 gr. merc. L.	[1254]

Sulfure É (M 90 ; δ 837 ; θ 284.67 ; *E 92,3*) (L.).

Dichlorbromméthan.	90,2	Pas azéotropisme. Net.				10 : <0,2	LECAT.	[1255]
Br. B̄ (M137 ; F-100)	**91,6**	***91,2∞**	**25∞**	**34∞**	**1,17∞**	0,5	*Opér. sommaire. L.	[1256]

Sulfure all. (M 114 ; F < — 79 ; *E 138,7∞*) (LECAT).

Br. propylène ord.. .	141,7	Pas azéotropisme. Assez net.	75 : 0,5∞	*Ut. 18 gr. sulf. 138/40,5.L.	[1257]

CONCLUSIONS. — Seulement 10 cas d'az. et encore certains sont-ils peu nets quantitativement. L'écart est toujours très faible et, même pour CS^2 (qui est cependant associé dans une assez grande mesure), ne semble guère pouvoir dépasser 1°. Quant à ▽, il est d'environ 13°. Pour les mercaptans (sulfhydrates) ▽ est plus petit que pour les sulfures proprement dits.

OPÉRER SUR : *merc. M* (6∞) et br. M (4,5), chl. E (13,3) ; *s. M* (37,3) et chlorpropylène α (35,5), dichlorméthane (41,5), i. M (42,5) ; *CS²* (46,25) et dichlorméthane (41,5), dichloréth. *cis* (48,35), chl. B. 3. (51,6), br. P̄ (60) ; *s. M, E* (66,9) et chloroforme (61,2), chl. B̄ (68,85), br. P (71,0), i. E (72,3) ; *merc. P* (67,5) et chloraéétol (69,6) ; *thiophène* (84) et fluorb. (85,2), trichloréth. (86,95) ; *merc. B̄* (86) et fluorb. (85,2), i. P̄ (89,1), br. B̄ (91,6) ; *s. E* (92,3) et i. P̄ (89,1) ; *merc. Ā* (120), i. B̄ (120), tétrachloréth. (120,8) ; *s. P* (141,5) et chlori. éth. (140), chlorR. hexane (141∞), br. propylene ord. (141,7) ; *thiophénol* (169,5) et dichlorb. *m.* (171,5) ou *p.* (173,5) ; *s. B* (171) et dichlorb. *m.* (171,5) ou *p.* (173,5) ; *tétra. M. thiophène* (183) et bromtoluol *o.* ou *p.* (181,85 ; 185), perchloréthane (185) ; *s. M. φ* (187,5) et perchloréthane (185), bromtoluol *p* (185), iodb. (188,55), tétrabromméthane (189,5) ; *benzylmerc.* (194,5) ou *thiocrésols* (195∞) et chlorbromb. *p.* (196,5) ; *s. Ā* (210) et triéhlorb. 1. 3. 5. (208,3), chl. bornyle (210∞) ; *thionaphtène* (221) et bibromb. *m.* (219), tribromhydrine (220).

191. Dérivés halogénés et Eau.

Br. É (δ 1,50138) . .	(38,4)	Hé	Voir :			NAUMANN [426].	[1258]
Bichl. acétylène *tr.* . .	48,35	*45,3 Hé	*1,9	(9,5)	*Calculé.	CHAVANNE [92].	[1259]
Bichl. acétylène *cis* .	60,25	*55,3 Hé	*1,9	(9,5)	*Calculé.	CHAVANNE [92].	[1260]
Chloroforme (π 53,8)	61,2	56,15 Hé	2,5	(15,7)		WADE. *al.* [676, pp. 93/4.]	[1261]
J. É (δ 1,9795) . . .	(72,3)	Hé	Voir :			NAUMANN [420].	[1262]
Tétrachl. C (F—23).	(76,75)	Hé	Voir : LIEBIG [344a, p. 184], REGNAULT [479; 492, p. 18; 494].				
(M 154 ; θ 283,2)					DRONKE [126, p. 8].	NAUMANN [420].	[1263]
J. all. (δ 1,867) . . .	102,0	*80,7 Hé	10?	Dosage grossier !		*Net.—Redoser. LECAT.	[1264]
J. B̄ (M 183,9). . . .	«122,5»	Hé 96	Voir :			PIERRE [443].	[1265]
Chlorb. (M 112,5) . .	(131,8)	Hé	Voir :			YOUNG [703/4].	[1266]

192. Dérivés halogénés et Éthers sels. (Voir *Table II*, liste 318.)

Nous avons effectué ici les dosages par saponification de l'éther sel ou par approximations successives. Quelquefois, dosage chimique de l'halogène. Règle du point-milieu.



Chl. É (M 64,5; δ 9214; θ 182,5; π 54,0; F—140; *E 13,3*) (LECAT).

Nitrite É (M 75) . .	***17,5**	***10,5**	**40∽**	**44**	—	****4,5**	*Assez net. **Mixt. à 0°.	[*1267*]
Form. M (F—99,75)	31,9	Pas azéotropisme. Peu net*.				5 : 0,7	*Ut. 100 gr. chl. Ref. >.	[1268]

Br. vinyle (M 107; F—137,8; *E 15,8*) (L.).

Form. M (π 59,25) .	31,9	Pas azéotropisme. Douteux. Utilisé 11 gr. br. Ref. en >. LECAT.						[1269]

Br. É (M 109; δ 1,50138; θ 236; F—119; *E 38,4*).

Form. M (δ 1,0032)	**31,9**	***29,85**	**†36**	**23.5**	**‡1,142**	**4,2**	*Tr. net! †Sapon. ‡Dil. L.	[*1270*]
Form. É (F—80,5) .	54,15	Pas azéotropisme. Assez net.				90 : 1,8	LECAT.	[1271]
Acét. M (F—98) . .	57,0	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[1272]
Benz. É (F—34,2). .	213	Étude ébullioscopique. Voir :					RAOULT [*466*, p. 343].	[1273]

Dichlorméthane (M 85; θ 245,2; *E 41,5*).

Form. É (δ 948) . .	**54,15**	***41∽**	**92∽**	**91∽**	—	**90 : 1**	*Ut. 35 gr. di. Ref. >. L.	[*1274*]

Iodure M (M 142; δ 2,305∽; F—66,1; *E 42,5*).

Form. M (δ 1,0032)	**31,9**	***31**	**17∽**	**8**	**1,129 †**	**15 : 1.7**	*Assez net. † Dil.! L.	[*1275*]

Chl. P (M 78,5; δ 914; θ 221; π 49; F—122,8; *E 16,6*) (L.).

Nitrite P (δ 905). .	**45**	***43,5**	**48∽**	**50∽**	Phénom. mixtion?		*Ut. 10 gr. N. Ref. >.	[*1276*]
Form. É (δ 948) . .	**54,15**	***44.8**	****87**	**86∽**	**916**	**1,9**	*Assez net. **Par sapon.	[*1277*]

Chlorure B. 3. (M 92,5; δ 865; *E 51,6*) (LECAT).

Form. M (π 59,25) .	31,9	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,5	LECAT.	[1278]
Form. É (δ 948) . .	**54,15**	**48,5∽**	Non dosé. Ut. 10 gr. chl. Ref. en >. Déterminer effet mixt.					[*1279*]

Chlorure éthylidène (M 99; θ 254,5; π 50; F—96,7; *E 57,5*) (L.).

Form. É (π 46,83). .	54,15	Pas azéotropisme. Net.				50 : —0,5	LECAT.	[1280]
Acét. M (F—98). .	**57,0**	***56∽**	Non dosé.			**50 : 0∽**	*Ut. chl. impur. Ref. L.	[*1281*]
Borate M (δ 94) . . .	65	Pas azéotropisme. Assez net.					LECAT.	[1282]

Chloroforme (M 119,4; θ 262,9; π 53.8; F—63,3; *E 61,2*).

Form. M (F—99,75)	31,9	Pas azéotropisme. Très net. Phénom. de mixt.?					LECAT.	[1283]
Form. É (54,15), **Acét. M** (57,0). — Az. de seconde espèce. Voir *Table II* [*2138*, *2140*].								
Acét. É (*E 77,05*) . .	76-77	Pas az. RYLAND [*535/8*]. — Très net. L. — Chal. mixtion : T. [*625*].						[1284]
Benz. É (F—34.2) .	(213)	Étude ébullioscopique. Voir :					RAOULT [*466*, p. 343].	[1285]

Chl. B̄ (M 92,5; δ 8953; F—131,2; *E 68,9*) (LECAT).

Form. É (F—80,5) .	54,15	Pas azéotropisme. Net.				10 : 0,6	LECAT.	[1286]
Acét. M (F—98) . .	57,0	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0,3	LECAT.	[1287]
Bor. M (δ 94; M 104)	**65**	***64,4∽**	**40∽**	**42∽**	—	**50 : 0,8**	*Ut. 12 gr. B. Ref. >. L.	[*1288*]
Acét. É (F—83,4). .	77,05	Pas az. Un peu de chl. abaisse fort le *E*.				*70 : 0,5	Très net! *90 : 0,3. L.	[1289]
Prop. M (δ 9387) . .	79,7	Pas az. Id. Isobare convexe.				90 : 0,3	Net. LECAT.	[1290]
Form. P (π 40,06). .	80,8	Pas azéotropisme; douteux.				90 : 0.5	Ut. 10 gr. f. Ref. >. L.	[1291]

Br. P (M 123; δ 1,388; F—109,85; *E 71,0*) (L.).

Acét. É (δ 92436). .	**77,05**	***70**	**80∽**	**76∽**	—	**0,9**	*Ut. 17 gr. br. Ref. >. L.	[*1292*]
Prop. M (F—85) . .	79,7	Azéotropisme douteux. Ut. 20 gr. bromure. Refaire en >. LECAT.						[1293]

J. É (M 156; δ 1,9795; F—110,9; *E 72,3*).

Bor. M (δ 94; M 104)	**65**	***63,5∽**	Non dosé. *Peu net. Utilisé 15 gr. borate. Ref. en >. L.					[*1294*]
Acét. É (M 88) . . .	75,5-76,5	*69,5-70,5	78∽	(67∽)	*Sous 762. RYLAND [*535/8*]. *E*ᵢ : 71,5—72,5. Tension de vapeur pour diverses concentrations :		KONOVÁLOV [*277/8*, *281/2*].	
(δ 92436) (θ 250,1) (π 38,0) (F—83,4)	—	A 49°99 :	—	78∽	Trace l'isoth. (25 points); détermine les conc. par l'indice de réfraction (courbe). ZAWIDZKI [*726*]. — Voir aussi : MAKOVECKIJ; HUBBARD [*230*, pp. 756/7; *231*], densité, pouvoir réfringent, chaleur mixtion, tv. partielles; MÖLLER [*113*, pp. 454/8]; ROSANOV, *al.* [*516*, p. 309; *517/8*], isobare.			
	77,05	***70,5**	**75**	**63**	**1,685**	**0,9**	*Assez net. LECAT.	[*1295*]
Prop. M (δ 93871) .	**79,7**	**72∽**	**92∽**	**84∽**	—	**0,2∽**	Ut. 25 gr. i. Ref. >. L.	[*1296*]
Isobut. M (M 102) . .	92,3	Pas azéotropisme. Très net!				95 : 0∽	LECAT.	[1297]



Br. B. 3. (M 137; δ 1,220; *E 73,5*) (LECAT).

Acét. É (F—83,1) .	77,05	*71,5	70	60	1,125	0,6	*Assez net.	[*1298*]
Form. P (δ 92868) .	80,8	*71,5	72∽	62∽	1,135∽	1,7∽	*Assez net.	[*1299*]

CCl⁴ (M 154; δ 1,63255; θ 283,2; π 44,97; *E 76,75*).

Acét. M (π 46,29) . .	57,0	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0∽	LECAT.	[1300]
Acét. É (M 88) . . .	77,15	74,8	Mixt. mol. à m. :		dil. 0,03 %	— 0,55	YOUNG [*712*].	
(δ 92436)	—	A 49°99 :	—	67,4	Isotherme (25 points) a un maximé peu prononcé.			
(π 38,0; θ 250,1)	Dosage par courbe de l'indice de réfraction.						ZAWIDZKI [*730*, pp. 23, 48].	

Voir aussi : KONOVÁLOV [*277/8*; *281/2*], DALFSEN [*101*]. — Chaleur de mixtion : TIMOFÉEV [*625*]. — Isobare de 760 (10 points) et courbe de la chaleur de vaporisation (10 p.) : TYRER [*734*, p. 84/5, 86. 88].

	77,05	*74,75	**57	43	1,307	0,8	*Tr. net! **Appr. succ. L.	[*1301*]
Prop. M (δ 9387) .	79,7	*75,5	60	46	1,349	0,6	*Net. LECAT.	[*1302*]
Form. P (F—90). .	80,8	*75,7	62∽	48∽	1,320	0,5∽	*Assez net. LECAT.	[*1303*]
Isobut. M (π 33,86) .	92,3	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[1304]

Bichl. éth. (M 99; θ 289,3; *E 83,7*) (L.).

Acét. É (π 38.0). . .	77,05	Pas azéotropisme. Net.				— 0,2	LECAT.	[1305]
Form. P (θ 265). . .	80,8	Pas azéotropisme. Assez net.				— 0,3	LECAT.	[1306]

Trichloréth. (M 131; δ 1,5; F—86,4; *E 86,95*).

Acét. É (π 38,0). . .	77,05	Pas azéotropisme. Très net.				— 0,7	LECAT.	[1307]
Nitrate É (M 91) . .	87,6	Azéotropisme de seconde espèce. Voir *Table II* [*2141*].						

Dichlorbromméthane (M 164; F—56,0; *E 90,2*).

Form. P (π 40,06). .	80,8	Pas azéotropisme. Net.					LECAT.	[1308]

Isobut. M (92,3). Form. B̄ (98,3). — Voir *Table II* [*2142/3*].

Br. B̄ (M 127; δ 1,290∽; F — 100; *E 91,6*) (L.).

Carb. M (M 90; δ 1,08)	90,5	*87,7	**50	39,6	1,180∽	1.8	*Assez net. **Par sapon.	[*1309*]
Isobut. M (M 102) .	92,3	*89	58∽	51∽	1,120∽	1∽	*Assez net. LECAT.	[*1310*]

J. allyle (M 168; δ 1,867; F <—95; *E 102*) (LECAT).

Form. B (δ 905) . .	98.3	*95,8	38∽	27∽	—	1∽	*Assez net.	[*1311*]
Prop. É (δ 91245) .	99.1	*97,8	40	28,8∽	**1,16	0.4	*Très net. **Dilatation!	[*1312*]
Acét. P (δ 91016). .	101.55	99,6	50∽	38∽	1,37	0.5	*Net.	[*1313*]
But. M (δ 92006) . .	102.75	*100.3	56∽	43,5∽	—	0.4∽	*Assez net. LECAT.	[*1314*]

Chlorbr. éth. s. (δ 1,79; F — 16,9; *E 106,7*) (L.).

Isobut. É (δ 8906). .	110,1	Pas azéotropisme? Douteux. Ut. 15 gr. chl. Refaire en >. LECAT.						[1315]

Br. éthylidène (M 188; δ 2,130∽; F — 50∽; *E 110∽*).

But. M (δ 92006) . .	102,75	Pas azéotropisme. Assez net.				10 : — 0,2	LECAT.	[1316]
Isoval. M (F<—95).	116,3	Pas azéotropisme. Très net.				90 : — 0,2	LECAT.	[1317]

J. B̄ (M 183,9; δ 1,6401; F —90,7; *E 120*).

Isobut. É (δ 8906) . .	110,1	Pas azéotropisme. Assez net.					LECAT.	[1318]
Acét. B (δ 8921) . .	118,0	*116,6	**47	35,8	1.222	0.5	*Assez net. **Par sap. L.	[*1319*]
But. É (δ 8995). . .	119.9	*118.1	55∽	43,5∽	—	0,6∽	*Assez net. LECAT.	[*1320*]
Form. A (δ 8943). .	123,6	*117,5	**70	59,4	1.410	0.9	*Net. **Par sapon. L.	[*1321*]
Carb. É (δ 1; M 118)	126,0	118.2∽	80∽	74∽	—	1,5∽	Ut. 25 gr. i. B̄. Ref. >. L.	[*1322*]
Acét. A (δ 884) . . .	137.5	Pas azéotropisme.					HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1056, *E*] (i) : 120,5.	
(M 130; F<—79).	138.8	Pas azéotropisme. Très net!				90 : 0,1	LECAT.	[1323]

Br. isoamyle (M 151; δ 1,236; *E 120,2*).

But. É (δ 8995). . .	120,6	« Pas azéotropisme » (!).					HOLLEY [*222*, p. 457]. *E* (br.) : 118.0.	
(θ 292.8; π 30,24)	Séparation pratique par dist. avec alc. P. GOL. [*195*; *198*, p. 3031]. *E* (br.) 118.5/9.							
(M 116; F —93∽)	119.9	*118,3	53∽	47∽	—	0,5∽	*Assez net. LECAT.	[*1324*]
Acét. A (δ 884) . . .	137.5	Pas azéotropisme.					HOLLEY [*222*, p. 457]. *E* (br.) : 118.	
(M 130; F <—79)	138.8∽	Pas azéotropisme. Très net!					LECAT.	[1325]

Tétrachloréth. (M 165,8; δ 1,6595; *E 120,8*) (L.).

Isobut. É (θ 280,4) .	110,1	Pas azéotropisme. Net.				10 : 0,2	LECAT.	[1326]
Acét. B̄ (δ 8921) . .	118,0	*116,6	**44	35,5	1,215	0,5	*Assez net.**Appr. succ.	[*1327*]
But. É (δ 8995). . .	119,9	*118,4	∽62	53∽	†1,3006	0,6	*Net. † Dilatation. L.	[*1328*]
Form. Ā (δ 8943) .	123,6	*117,9	†65	56,7∽	1,360	0,9	*Assez net. † Par sapon.	[*1329*]
Carb. É (δ 1; M 118).	126,0	*118,55	**74	67	†1,411	◆1,5	*Très net! **Dosage par saponification. Dosage du chlore. † Grande dilatation! ◆ Vérifié. LECAT.	[*1330*]

Iodure A. 3. (M 198; *E 127,5*) (LECAT).

Carb. É (δ 1; M 118)	126	*123,4	50∽	37∽	—	50 : 1,3	*Assez net.	[*1331*]

Br. éth. (M 188; δ 2,132; *E 131,5*).

Isoval. É (π 31,5) .	134,7	*130,8∽	Non dosé.			70 : 0,2∽	*Ut. 15 gr. isov. Ref. >. L.	[*1332*]
Prop. B (δ 8876∽) .	136,9	Pas azéotropisme. Assez net!				90 : 0∽	LECAT.	[1333]
Acét. Ā (δ 884) . . .	137,5	Pas azéotropisme.				—	HOLLEY [*222*, p. 57]. *E* (br.): 129°.	
(M 130; F < —79)	138,8	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0∽	LECAT.	[1334]

Chlorb. (M 112,5; δ 1,12786; θ 360; π 44,62; *E 131,8*).

Acét. M (θ 233) . . .	(57,0)	Tension de vapeur.					DALFSEN [*101*].	[1335]
Acét. É (θ 250,1) . .	(77,05)	Isotherme de 28°53 est ∽ rectiligne.					DALFSEN [*101*].	[1336]
Carb. É (δ 1; M 118)	126,0	124,5∽	Non dosé.			30 : 1	*Ut. 20 gr. carb. Ref. L.	[*1337*]
Prop. B̄ (F — 85∽) .	136,9	*131,2	**76	78,7∽	1,063	0,4	*Net.**Approx. succ. L.	[*1338*]
Acét. Ā (δ 884) . . .	138,8 ∽	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0∽	LECAT.	[1339]
But. P (δ 893; F < —95)	143	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0∽	LECAT.	[1340]

Tétrachloréthane s. (M 167,8; δ 1,614; *E 146,25*).

Prop. B̄ (θ 318,7) . .	136,9	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0∽	LECAT.	[1341]
Acét. Ā (δ 884; F < —79)	138,8∽	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0∽	LECAT.	[1342]
Lact. M (δ 1,118). .	144,8	*143,3	†48	36	1,355	1,5	*Ass. net. † Appr. succ. L.	[*1343*]
Isobut. B̄ (δ 875) .	147,5	*144,9	63∽	60∽	—	60 : 0,5	*Assez net. LECAT.	[*1344*]
Caproate M (δ 904)	149,6	*145,5	Non dosé.		1,400	—	*Assez net. LECAT.	[*1344a*]

J. Ā (M 198; δ 1,4676; *E 147,5*).

Acét. Ā (δ 884) . . .	137,5	Pas azéotropisme.					HOLLEY [*222*, p. 57]. *E* (i): 146,5.	
(M 130; F < —79)	138,8∽	Azéotropisme douteux.				5 : 0∽	*Ut. 8 gr. i. Ref. >. L.	[1345]

Bromoforme (M 253; δ^{15} 2,905; F 7,6; *E 148,3*).

Acét. Ā (δ 884) . . .	137,5	Pas azéotropisme.					HOLLEY [*222*, p. 57]. *E* (br.): 147,1.	
(M 130; F < —79)	138,8∽	Pas azéotropisme. Net.				50 : — 3	LECAT.	[1346]
Lact. M (144,8), isobut. B (147,5). — Az. de 2e espèce. Voir *Table II* [*2141/5*].								
But. B̄ (M 144; F < —95)	157	Pas azéotropisme. Net.					LECAT.	[1347]

Bromb. (M 157; δ 1,52182; θ 397; π 44,62; *E 156,1*) (L.).

Isobut. B̄ (δ 875). . .	147,5	Azéotropisme douteux*.				10 : 0 ∽	*Ut. 30 gr. i. Ref. >.	[1348]
Lact. É (δ 1,0586) .	154,5	*153	**47	40∽	1,269	1,2	*Net. **Approx. succ.	[*1349*]
Isoval. P (δ 881). .	155,8	*154	**52	50	1,203	0,5	*Assez net.**Par sapon.	[*1350*]
Prop. Ā (δ 885) . .	160,3∽	*155,2∽	73∽	71∽	—	0,5	*Ut. 15 gr. pr. Ref. >. L.	[*1351*]
Oxal. M (F 54). . . (M 118)	163,3	*153,05	**72	65,9∽	δ_4^{41}: 1,3893	7 (ox. solid.)	*Très net! **Par saponification. La conc. varie nettement avec la pression. LECAT.	[*1352*]
Silic. É (M 208,6). .	165	*153∽	75∽	Dos. gross. Étud. phén. mixt.			*Ut. 10 gr. sil. Ref. en >.	[*1353*]

Chlortoluol o. (M 126,5; *E 159*) (L.).

Lact. É (δ 1,0546) .	154,5	*153,5	35∽	33∽	—	1,2	*Net. LECAT.	[*1354*]
But. B̄ (M 144; δ 882)	157	*155,5	†<50	<53	—	0,8	*Assez net. † Redoser.	[*1355*]
Oxal. M (M 118) . .	163,5	*155	<70	<68	Phénom. de mixt. ?		*Assez net. LECAT.	[*1356*]

Chlortoluol p. (M 126,5; F 7,4; *E 161,3*) (L.).

Oxal. M (F 54) . . .	163,3	*157,0	**60	58,3	—	†6,5	*Net. **P. sap. † Ox. solid.	[*1357*]



Pentachloréthane (M 202,3 ; δ 1,709 ; *E 161,95*) (Lecat).

Lact. É (δ 1,0546)	**154,5**	***154,3∽**	**30∽**	**20∽**	**1,24∽**	**0,3∽**	*Ut. 12 gr. lact. Ref.	[1358]
But. B̄ (F < −95)	**157**	≤**156,5**	Doser et étudier phénom. de mixtion.				Ut. 10 gr. but. Ref. >. L.	[1359]
Prop. Ā (δ 885)	**160,3**	***158,7**	50	41,7	1,290	0,2	*Assez net ! Lecat.	[1360]
Oxal. M (F 54) (M 118)	**163,3**	***157,55**	†68	55,4	$δ_4^{25}$: 1,475	†*6,8	*Très net ! Dosage par approximations successives et par saponification. La conc. az. varie avec la pression. Hé. à froid. †*Oxal. cristallisé ; dissolution lente et incomplète. Lecat.	[1361]
Caproate É (δ 8888)	166,8	Pas azéotropisme. Peu net. Ut. 10 gr. capr. 166,7. Ref. en >. Lecat.						[1361a]
Lact. P (M 132)	171,7	Pas azéotropisme. Très net !				85 : −2,1	L.	[1362]

Chl. benzyle (M 162,5 ; δ 1,118 ; *E 179,35*) (L.).

Oxal. M (F 54)	163,3	Pas azéotropisme. Très net.					Lecat.	[1363]
Lact. P (M 146)	**171,7**	***171,2**	****22∽**	**25∽**	—	**0∽**	*Net. **Approx. succ.	[1364]
But. Ā (M 158 ; δ 878)	**178,6**	***177,1**	****50**	**55**	**995**	**0,3**	*Assez net. **Appr. succ.	[1365]
Malon. M (δ 1,175)	**181,5**	***178∽**	Non dosé. Ut. 10 gr. malon. Ref. en >. Act. chim. sensible. L.					[1366]
Lact. B̄ (M 146)	**182,15**	***178,0**	**70∽**	**73∽**	—	****1,5**	*Net. **61 % ⟶ 1,8. L.	[1367]
Oxal. É (δ 1,103)	185,0	Pas azéotropisme. Net. Lente action chimique. 50 % : −0,9. Lecat.						[1368]
Sulfate M (M 126)	188,4	Pas azéotropisme. Assez net. Lente action chimique. Lecat.						[1369]

Bromtoluol o. (M 171 ; δ 1,419∽ ; *E 181,75*) (L.).

Isoval. B̄ (δ 8726)	168,7	Pas azéotropisme. Très net.				10 : −0,2	Lecat.	[1370]
Malon. M (M 132)	**181,5**	**179,5∽**	**50∽**	**43,5∽**	Étud. phénom. mixt.		Ut. 10 gr. mal. Ref. >.	[1371]
Lact. B̄ (M 146)	**182,15**	***180**	**56	**52**	**1,243∽**	**2**	*Net. **Approx. success.	[1372]
Oxal. É (δ 1,103)	**185,0**	***177,35**	****60**	**56,2**	**1,290∽**	**0,6**	*Très net. **Par sapon.	[1373]
Carb. B̄ (M 174)	**190,3**	***180,5**	**90∽**	**90∽**	**1,365∽**	**0,2∽**	*Assez net. L.	[1374]

Bromtoluol p. (M 171 ; F 28,5 ; *E 185*) (Lecat).

Oxal. É (F −40,6) (M 146 ; δ 1,103)	**185,0**	***180,4**	**47,3†**	**43,4**	**1,2444**	**18**	*Très net ! † Par sapon. et par courbe de δ (arc). La conc. varie nettement avec la pression. L.	[1375]
Sulf. M (M 126)	**188,4**	***181,5**	Non dosé.				*Assez net. Lecat.	[1376]
Carb. B̄ (M 174)	**190,3**	***182,9**	**35∽**	**36∽**	—	**1,5∽**	*Assez net. Lecat.	[1377]

Iodb. (M 203,9 ; δ 1,86059 ; *E 188,55*) (L.).

Oxal. É (δ 1,103)	**185,0**	***181,1**	****40**	**32,3∽**	**1,393**	**2**	*Net. **Par sapon. L.	[1378]
Carb. B̄ (δ 975∽)	**190,3**	***185,5**	**65∽**	**60∽**	**1,55**	**1∽**	*Assez net. Lecat.	[1379]
Succin. M (δ 1,140)	**195**	**∽186,5**	Non dosé. Ut. 8 gr. succinate. Refaire en >. Lecat.					[1380]

Br. benzyle (M 170,9 ; δ 1,470∽ ; *E 198,5∽*) (L.).

Acét. φ (M 136)	**195,5**	**194,5**	**43∽**	**37,5∽**	—	**−0,5∽**	Opér. sommaire. L.	[1381]
Malon. É (M 160)	**198,9**	***197,3**	**58**	**56,3∽**	**1,290∽**	**−0,4**	*Ut. 10 g. br. Act. ch. lente	[1382]
Benz. M (M 136)	**199,55**	***197,5∽**	**59∽**	**53,5∽**	Étud. phénom. mixt.		*Ut. 10 gr. br. Ref. >.	[1383]
Lact. Ā (δ 9833)	**202,4**	***197,6**	**73∽**	*Assez net. Opération sommaire. Lecat.				[1384]

N. B. — Les vapeurs de bromure de benzyle sont *très pénibles* aux yeux !

Chl. benzylidène (M 161 ; δ 1,2699 ; F −17,4 ; *E 205,1*)

Malon. É (F −50)	198,9	Pas azéotropisme. Très net !				40 : −1,7	Lecat.	[1385]
Benz. M (F −12,5)	199,55	Pas azéotropisme. Très net !				27 : −0,9	Lecat.	[1386]
Lact. Ā (δ 9833)	**202,4**	***201,3**	****45**	**45**	**1,10**	**−1,2**	*Ass. net. **Appr. succ. L.	[1387]
Benz. É (F −34,2)	213	Pas azéotropisme. Très net !				90 : −1	Lecat.	[1388]
Acét. benzyle (δ 1,073)	215,6	Pas azéotropisme. Phénomènes de mixtion ? L.						[1389]

Trichlorb. 1. 3. 5. (M 181,5 ; F 63,4 ; *E 208,3*) (Lecat).

Mal. É (198,9), Benz. M (199,55). Pas az. Très net. — Acét. benzyle (215,6). Pas az. Peu net. Ref. [1390/2]

Chl. bornyle (M 172,5 ; F 125 ; *E 210∽*).

Benz. É (F −34,2)	**213**	**209,5∽**	Non dosé. Ut. 30 gr. chl. bornyle 209,8 − 210,5. Refaire. L.	[1393]

Tribromhydrine (M 281 ; $δ^{23}$: 2,435∽ ; F † 16,5∽ ; *E 220*).

Benz. É (F −34,2)	213	Pas azéotropisme. Très net.	10 : −0,3	Lecat.	[1394]
Succin. É (M 174)	216,5	Azéotropisme douteux. Lente action chimique.		Lecat.	[1395]

Conclusions. — L'az. entre dérivés halogénés et éthers-sels est fréquent (on a constaté 71 cas), mais les résultats ne sont pas, dans leur ensemble, d'une bien grande netteté, à cause probablement de la difficulté qu'il y a d'obtenir des éthers-sels tout à fait purs et très stables. Le nombre ∇, à partir duquel le phénomène cesse, varie avec la région de l'échelle thermométrique (dont dépend le degré d'association des éthers-sels) et avec la nature de l'éther-sel. Les oxalates (éthers-sels doubles) donnent les plus grands écarts. Viennent ensuite, par ordre de grandeur décroissante, les formiates, les carbonates, les lactates, les acétates, les propionates, etc., les benzoates. Des expériences complémentaires seraient utiles à ce point de vue. Ce qui est tout à fait remarquable, c'est que DANS NOMBRE DE CAS OU LE DÉRIVÉ HALOGÉNÉ RENFERME 3 ATOMES D'HALOGÈNES, L'AZ. EST DE SECONDE ESPÈCE. Cette condition, qui est suffisante, semble nécessaire (1).

Si l'on excepte ces cas spéciaux, l'écart est, pour les oxalates : $4{,}8 - \frac{9}{40}\,\Delta$; pour les formiates, c'est, *grosso modo*, $3{,}7 - 0{,}257\,\Delta$; pour les acétates, propionates, etc., c'est $2 - 0{,}235\,\Delta$ ∽.

Pour la concentration, il faudrait aussi plusieurs formules. Les fonctions linéaires ne peuvent, semble-t-il, donner de résultats satisfaisants, même si l'on fait intervenir les poids moléculaires; du reste, les données expérimentales ne sont pas suffisamment précises.

La mixtion ne donne de grandes chutes de température que dans quelques cas, notamment avec les oxalates; sinon elles ne dépassent guère 2° ou 3°; souvent même, lorsqu'il n'y a pas azéotropisme, il y a élévation de température (jusqu'à 2°). Quant à la variation de volume, c'est presque toujours une faible dilatation.

Opérer sur (l'az. de 2e espèce est indiqué par des CAPITALES) : *fl. P* (*—3*) ou *br. M* (*4,5*) et nitrite M (—12), —É (17,5); *br. vinyle* (*15,8*) et nitrite É (17,5); *chlorpropylène β* (*22,5*) et nitrite É (17,5), form. M (31,9); *iodacétylène* (*30,5*) et form. M (31,9); *chlorpropylène α* (*35,5*) ou *chl. $\overline{P}$.* (*36,25*) ou *dichlorméthane* (*41,8*) et form. M (31,9); *i. M* (*42,5*) et nitrite *P* (45), form. E (54,15); *chl. P* (*46,6*) et acét. M (57,0); *chl. B. 3.* (*51,6*) et nitrite P (45), acét. M (57,0); *chl. éthylidène* (*57,3*) et nitrite $\overline{B}$ (66,5); *brompropène cis* (*57,8*) et form. É (54,15), acét. M (57,0), bor. M (65), nitrite $\overline{B}$ (66,5); *chloroforme* (*61,2*) et NITRITE B (66,5); *chl. $\overline{B}$* (*68,9*) et nitrite $\overline{B}$ (66,5); *br. P* (*71,0*) et bor. M (65), nitrite $\overline{B}$ (66,5), form. P (80,8); *i. É* (*72,3*) et nitrite $\overline{B}$ (66,5), form. P (80,8); *br. B. 3.* (*73,3*) et bor. M (65), nitrite $\overline{B}$ (66,5), prop. M (79,6); *M. chloroforme* (*74,1*) et ACÉT. É (77,05), PROP. M (79,7), FORM. P (80,8); *tétrachl. C* (*76,75*) et bor. M (65), nitrite $\overline{B}$ (66,5), nitrate E (87); *bichl. éth.* (*83,7*) et prop. M (79,7), nitrate E (87,5), acét. $\overline{P}$ (90∽); *fluorb.* (*85,2*) et prop. M (79,7), form. P (80,8), nitrate E (87), carb. M (90,5), isobut. M (92,3); *trichloréth.* (*86,95*) et prop. M (79,7), FORM. P (80,8), ACÉT. $\overline{P}$ (90), carb. M (90,5); *dichlorbromméthane* (*90,2*) et NITRATE E (87), ACÉT. P (90∽), CARB. M (90,5); *br. $\overline{B}$* (*91,6*) et nitrate É (87,5); *i. B. 3.* (*100∽*) ou *br. B* (*100,5*) ou *i P* (*102,4*) et form. $\overline{B}$ (98,3∽), prop. É (99,1), orthoform. M (101,5), acét. P (101,55), but. M (102,75) *brom. R. butane* (*104*) et acét. P (101,55), but. M (102,75); *chlorbr. éth. s.* (*106,7*) et but. M (102,75), carb. M, É (109∽), nitrate P (110.5); *br. éthylidène* (*110*) ou *trichloréthane as.* (*113,5*) et carb. M, É (109∽), isobut. E (110,1); *fluortoluol p.* (*116,5*) et carb. M, E (109∽), isobut. E (110,1), nitrate P (110,5), isoval. M (116,3), acét. $\overline{B}$ (118,0), bor. É (119,5), but. E (119,9), silic. M (121); *chlori. éth.* (*118*) et nitrate P (110,5), acét. $\overline{B}$ (118,0), bor. E (119,5), but. E (119,9), silic. M (121), sulfite M (121,5); *i. $\overline{B}$* (*120*) et isoval. M (116,3), bor. M (119,5), silic. M (121), sulfite M (121,5), acét. B (124,8); *br. $\overline{A}$* (*120,2*) et isoval. M (116,3), acét. $\overline{B}$ (118,0), bor. E (119,5), croton. M. α (120,7), silic. M (121), form. $\overline{A}$ (123,6), carb. É (126,0); *tétrachloréth.* (*120,8*) et isoval. M (116,3), croton. M. α (120,7), silic. M (121), sulfite M (121,5), acét. B (124,8); *chlordibromméthane* (*124*) ou *chl. triméth.* (*125*) et form. $\overline{A}$ (123,6), carb. É (126); *i. B* (*129,0*) et carb. E (126,0), arsénite M (128,5), carb. M, P (130,8∽); *bibr. éth.* (*131,5*) et carb. E (126,0), isosulfocyan. É (132), isobut. P (134); *dichloriodméthane* (*131*) et CARB. E (126,0), ISOSULFOCYAN. E (132), ISOBUT. P (134), ISOVAL. E (134,7), prop. $\overline{E}$ (136,9); *chlorb.* (*131,8*) et carb. M, P (130,8∽), isosulfocyan. E (132), isobut. P (134); *dichlordibromméthane* (*135∽*) et isobut. P (134), isoval. É (134,7), acét. $\overline{A}$ (138,8∽); *chlori. éth.* (*140*) ou *br. propylène ord.* (*141,7*) ou *bromi. éthylidène* (*144*) et prop. $\overline{B}$ (136,9), acét. $\overline{A}$ (138,8), sulfocyan. E (142), orthoacét. É (142), but. P (143), carb. M, $\overline{B}$ (143,6), lact. M (144,8); *tétrachloréthane s.* (*146,25*) et sulfocyan. É (142), but. P (143), carb. M, $\overline{B}$ (143,6), nitrate $\overline{A}$ (147,5); *i. $\overline{A}$* (*147,5*) et lact. M (144,8), isobut. $\overline{B}$ (147,5), nitrate $\overline{A}$ (147,5), lact. E (154,5); *bromoforme* (*148,3*) et carb. M, $\overline{B}$ (143,6), NITRATE $\overline{A}$ (147,5), lact. É (154,5); *bromb.* (*156,1*) et nitrate $\overline{A}$ (147,5), but. $\overline{B}$ (157), orthocarb. É (158,5), carb. E, $\overline{B}$ (160,1), arsénite E (165,5); *trichlorhydrine* (*158*) et lact. É (154,5), BUT. $\overline{B}$ (157), PROP. $\overline{A}$ (160,3), oxal. M (163,3); *chlortoluol o.* (*159*) et isoval. P (155,8), orthocarb. É (158,5), carb. É, $\overline{B}$ (160,1), prop. $\overline{A}$ (160,3); *chlortoluol p.* (*161,3*) et prop. $\overline{A}$ (160,3), silic. É (165), but. B (165,7); *pentachloréthane* (*161,95*) et orthocarb. E (158,5), carb. E, $\overline{B}$ (160,1), silic. É (165), arsénite É (165,5), carb. P (167); *br. triméth.* (*167∽*) et oxal. M (163,3), silic. E (165), carb. P (167), lact. P (171,7); *dichlorb. p.* (*173,5*) et isoval. $\overline{B}$ (168,7), lact. P (171,7), oxal. M, É (173,7); *chl. benzyle* (*179,35*) et carb. P (168∽), oxal. M, É (173,7); *bromtoluol o.* (*181,75*) et lact. P (171,7), oxal. M, E (173,7), but. $\overline{A}$ (178,6), sulf. M (188,4); *perchloréthane* (*185*) et oxal. M, E (173,7), malon. M (181), lact. $\overline{B}$ (182,15), oxal. E (185,0), sulf. M (188,4), carb. $\overline{B}$ (190,3); *bromtoluol p.* (*185∽*) et oxal. M, É (173,7), malon. M (181), lact. $\overline{B}$ (182,15); *iodb.* (*188,55*) et lact. $\overline{B}$ (182,15), sulf. M (188,4), fumar. M (192), phosphate M (197,2); *tétrabromméthane* (*189,5*) ou *diiodéth.* (*192*) ou *iod. R. hexane* (*192,5*) et oxal. E (185,0), sulf. M (188,4), carb. $\overline{B}$ (190,3), fumar. M (192), succin. M (195), acét. ϕ (195,5); *chlorbromb. p.* (*196,5*) ou *br. tétraméth.* (*198*) et succin. M (195), acét. ϕ (195,5), phosphate M (197,2), malon. É (198,9), benz. M (199,55), lact. $\overline{A}$ (202,4); *br. benzyle* (*198,5∽*) et succin. M (195), phosphate M (197,2); *chl. benzylidène* (*205,1*) et succin. M (195), phosphate M (197.2), carb. B (208); *trichlorb. 1. 3. 5.* (*208,3*) et lact. $\overline{A}$ (202,4), carb. B (208), silic. P (209); *chl. bornyle* (*210*) et carb. B (208), silic. P (209); *bibromb. m.* (*219*) et succin. E (216,5), fumar. E (218,5).

(1) Toutefois le système [1280] se comporte de manière à suggérer l'idée que la propriété pourrait bien se présenter aussi dans le cas de 2 atomes d'halogènes. C'est un point intéressant à éclaircir.



193. Dérivés halogénés et Éthers sels-Phénols.

OPÉRER SUR : *salicylate M* (222,3) et bibromb. *m.* (219), tribromhydrine (220).

194. Dérivés halogénés et Hydrocarbures. (Voir *Table II*, liste 319).

Dans la plupart des cas nous avons déterminé la conc. az. en procédant par approximations successives; quelquefois en dosant l'halogène ou en mesurant le pouvoir rotatoire. Règle du point-milieu.

Chl. É (M 64,5; δ 9214; θ 182,5; π 54,0; F — 140; *E 13,3*) (L.).

Isopentane (M 72).	**27,95**	***12∽**	**95∽**	**95∽**	—	**0,6**	*Ut 50 gr. chl. Ref.>. L.	[*1396*]
Pentane *n.* (δ 64538)	36,15	* Pas azéotropisme. Assez net.				95 : 0,4	LECAT.	[1397]

Chl. P (M 78,5; F — 117,0; *E 36,25*) (L.).

Isopentane (π 32,9)	**27,95**	***24∽**	Non dosé.			**30 : 3,5**	*Ut. 7 gr. chl. Ref. >.	[*1398*]
Pentane *n.* (π 33).	**36,15**	***32∽**	**52∽**	**50∽**	—	**3,8**	*Ut. 15 gr. p. 35,5-36,3. R.	[*1399*]

Br. É (M 109; δ 1,5014; θ 236; F — 119; *E 38,38*).

Isopentane (δ 6394)	**27,95**	***23,5**	**30∽**	**22∽**	**829∽**	**3,5**	*Net. Grand écart ! L.	[*1400*]
Isoprène (δ 7008). .	**34,1**	***32**	**<35**	**<25**	**890∽**	**35 : 2,2**	*Assez net. LECAT.	[*1401*]
Pentane *n.* (π 33) .	**36,15**	***33∽**	**50∽**	**40∽**	—	**4**	*Ut. 15 gr. p. 35,5-36,3. L.	[*1402*]
Tri. M. éth. (δ 685) .	**37,15**	***35,2**	**60**	**49∽**	**1,075**	**2,7**	*Très net. LECAT.	[*1403*]
Di. M. allène α α. .	**40,8**	***36∽**	Non dosé.			**35 : 2,5**	*Ut. 5 gr. di. M. Ref. >.	[*1404*]
Diallyle (M 82) . . .	60,2	Pas azéotropisme. Assez net.				95 : 0,3	LECAT.	[1405]
Benzène (θ 288,5). .	80,2	Voir *Table II* [2147].						

Dichlorméthane (M 85; θ 245,2; δ 1,3778; *E 11,5*).

Tri. M. éth. (M 70).	**37,15**	***36,9**	**<12**	**<10**	**734**	**12 : 1.2**	*Assez net. LECAT.	[*1406*]

J. M (M 142; δ 2,305∽; F — 66,1; *E 12,6*).

Pentane *n.* (π 33) .	**36,15**	**34∽**	Non dosé. Ut. 25 gr. pent. 35,5 — 36,3. Refaire. LECAT.					[*1407*]
Tri. M. éth. (δ 685) .	37,15	Azéotropisme douteux*.				20 : 1,8	*Ut. 18 gr. tr. Ref.>.	[1408]

« *Bichl. d'acétylène* (?) » et Benzène (80,2). — La loi de Dolezalek [texte, n° **42**] : BEIN [25]. **[1409]**

Chl. butyle 3. (M 92,5; δ 865; *E 51,6*) (LECAT).

Diallyle (M 82; θ 234,4)	60,2	Pas azéotropisme. Assez net. Ut. 3 gr. diallyle.						[1410]
Hexane *n.* (M 86) . .	68,9	Pas azéotropisme. Très net.				95 : 0,4	LECAT.	[1411]

Chl. éthylidène (M 99; F — 96,7; *E 57,5*) (L.).

Diallyle (δ 698) . .	**60,2**	***56,5**	**77∽**	**74∽**	—	**75 : 1,1**	*Ass. net. Ut. 5 gr. diall.	[*1412*]

Chloroforme (M 119,4; θ 262,9; δ 1,52635; *E 61,2*).

Pentane *n* (π 33) . .	36,15	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,5∽	LECAT.	[1413]
Tri. M. éth. (δ 685) .	[« amylène »]. Mixt., vol. égaux, contraction 0,15 %; dégag. chal. G. [*205*, pp. 505/6].							
(M 70; F — 134,3)	37,15	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0,5∽	LECAT.	[1414]
Diallyle (M 82). . .	**60,2**	***55∽**	Non dosé. Ut. 5 gr. diallyle. Refaire en plus grand. L.					[*1415*]
Hexane *n.* (M 86) .	**68.95**	***59,95**	****72**	**64,8∽**	**†1,2317**	***†3,8**	*Très net ! **Dosé Cl. †Dilatation assez grande. *† Chute de temp. très considérable ! LECAT.	[*1416*]

B. (*E 80,2*; M 78). . (θ 288,5; π 47,89) | La chaleur spécifique satisfait ∽ à la règle des mélanges : SCHÜLLER (1869). — La mixtion, en volumes égaux, produit : dilatation 0,18 %, chute de temp. : GUTHRIE [*205*, pp. 505/6]; chal. absorb., en calories : TIMOFEÉV [*625*]; cf. BAUD [*B. Soc. ch. France* (4) **17** (1915), pp. 329 et s.]; LINEBARGER [*318*, p. 709]. L'isoth. de 0° est, ainsi que l'isobare, négative (cas assez rare). Isoth. de 34°8 : LINEBARGER [*346* δ, pp. 213, 239; *347*, p. 652]. — Isobare : HAYWOOD [*219*, pp. 995, 998], SPEYERS [*609*, p. 342]. — Pas az. RYLAND [*535/8*]. — Isobare (10 points) de 760 mm. La courbe de chaleur vaporisation (10 p.) est ∽ rectiligne : TYRER [*633*, p. 1643; *631*, pp. 86/7]. — Pas azéotropisme. Très net. LECAT. **[1417]**

R. hexane (80,75). Chal. abs. p^r mixt. pour div. conc. : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 s.]. Pas az. L. **[1417*a*]**

R. hexadiène 1.3. (80,8). Mixtion : 95 % ⟶ — 0,3∽. Pas azéotropisme. LECAT. **[1417*b*]**

R. hexène (82,75). Mixt. dégage chal. (div. conc.) : BAUD [*B. S. ch. Fr.* 1915, pp. 329 et s.]. Pas az. L. **[1417*c*]**

Heptane *n.* (θ 266,9).	(98,45)	Chaleur de mixtion en calories : TIMOFEÉV [*625*].	[1418]
Toluène (π 41,6). . .	(110,7)	Voir *Table II* [2148].	

Chl. B (M 92,5; ð 8953; F — 131,2; *E* 68,85) (L.).

Hexane *n.* (M 86). (ð 6770; θ 234,8) | 68,95 | *66,3 | †55 | 53,3∽ | 799 (vérif.) | 1,9 | *Très net! † La concentr. varie très nettement avec la pression. **La mixtion contracte (?). [1419]
Benzène (π 47,89) . . | 80,2 | Pas azéotropisme. Très net. | *95 : 0,2∽ | LECAT. *Cf. TIMOFÉEV. [1420]
R. hexane (π 39.8) . | 80,75 | Pas azéotropisme. Assez net. | 95 : 0,3 | LECAT. [1421]
R. hexadiène 1,3 . . | 80,8 | Pas azéotropisme. Net. | 96 : 0∽ | LECAT. [1422]
Heptane *n.* (π 26.86) | (98,45) | Chaleur de mixtion, en calories. | TIMOFÉEV [*625*]. [1423]

Br. P (M 123; ð 1,388; F — 109,85; *E 71,0*).

Hexane *n.* (ð 6771). | 68,95 | *67,5 | 33∽ | 26∽ | 855 | 35 : 1,5 | *Net. LECAT. [*1424*]
B. (θ 288.5; π 47,89) | 80,2 | Pas azéotropisme. Très net. | 90 : 0,3 | LECAT. [1425]

J. É (M 155,9; ð 1,9795; F — 110,9; *E 72,3*).

Hexane *n.* (M 86). (θ 234,8; π 29,76) (ð 6771; F — 94,3) | 67,85-68 | sous 745. — Tv. totale et part., pour 20 conc., à 60° et à 65°. L'isoth. moléc. de 65° a un maximé très prononcé (non indiqué) pour ∽ 45 °/₀ mol. Décomp. graphique (méthode Bose) de la tv. totale en tv. partielles. — *N. B.* : *E* (i) 71,95-72,05 sous 754 mm. HALBAN [*208*, pp. 139/43, 151].
| 68,95 | *68 | 76 | 63 | — | 1.2 | *Net. LECAT. [*1426*]
B. (θ 288.5; π 47,89) (F 5,43; ð 90006) | 79-79,5 | [Pas az.]. « *E* : 74-75 sous 758 mm.; 80 °/₀∽ ». RYLAND [*535*/*8*]. *E*(i) : 71,5-72,5.
| 80.2 | *Pas azeotrorisme. DALFSEN [*101*]. | 90 : 0.3 | *Net. LECAT. [1427]

Bromure B. 3. (M 137; ð *1,220*; *E 73,5*).

Hexane *n.* (θ 234,8) | 68,95 | *68,7 | Non dosé. | 5 : 0,2 | *Assez net. LECAT. [*1428*]

CCl⁴ [associé] (M 154; ð 1,63255; *E 76,75*).

Hexane *n.* (F — 94,3) | 68,95 | Az. douteux. Ut. 50 gr. h. 68,5 — 69,2. | Ref. Mixt. : 5 : 1. LECAT. [1429]
Benzène (M 78) . . . (θ 288,5) (π 47,89) (ð 90006) (F 5.43) | Tv. pour plus. conc.; pas az. : KONOVÁLOV [*277*/*8*, *281*/*2*]. Isoth. de 34°8 : LINEBARGER [*346* ð, pp. 213, 239; *348*, p. 690]. Cf. LEHFELDT [*334*, pp. 50/54; *336*/*7*, *338a*, *339*]. Voir ensuite : KOHNSTAMM [*258*; *260*, pp. 42/3], HAYWOOD [*219*, pp. 995, 998] (isobare), SPEYERS [*608*, p. 282; *609*] (tv. à 50°). Isoth. de 49°99 (19 points), dos. par ind. réfr., vérif. équ. Duhem-Margules : ZAWIDZKI [*726*]. Les courbes (*p*, *t*) se rencontrent : théorème Bancroft en défaut : EBERSOLE [*156*].
| 80,2 | *76,75∽ | **95,4 (?) | (89.5) | Mixt. mol. à m. contract. 0,13 °/₀; refroid. 0°69. *« Az. certain ». **D'après formule Lehfeldt. — YOUNG, *al.* [*719*, pp. 60, 67/8]. — Pas az. : YOUNG [*712*, p. 45]. — Écart entre isobare et corde : YOUNG [*704*, p. 74]. — Az. sous aucune press. : SCHREINEMAKERS [*574*/*5*; *588*]. — Isobare rect. : HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1057]. — D'après l'écart entre l'isoth. et sa corde, CCl⁴ est associé, à 50°, en molécules doubles : DOLEZALEK [*113*, pp. 735/8, 743/5]. — Vérifient la loi Dolezalek : BEIN [*25*, pp. 261/3], MÖLLER [*413*]. — Isobare (10 points), tv. part., calc. et mesurées; la temp. s'élevant, la vap. s'enrichit en b. : ROSANOV, *al.* [*517*; *519*; *520*, pp. 662/6]. — Courbe viscosité à l'ébullition est ∽ rectiligne : FINDLAY [*164*]. — Densité, pouvoir réfringent, chal. mixtion tv. part. : HUBBARD [*230*, pp. 761/2; *231*]. — Pour 7 conc. et 7 temp., constitution moléc. : SCHULZE, [*590*, pp. 310/6]. tv. et vérification loi Dolezalek [*id.*, pp. 317/23], chaleur spécifique [*id.*, pp. 323/8]. — Chaleur de mixtion : TIMOFÉEV [*625*]. Formule (cf. n° 18 texte) : BAUD [*C. R.* 157 (1913), p. 849; *B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 et suiv.]. Cf. n° **18** du texte. [1430]
R. hexane (θ 280) . | 80,75 | 76,5∽ | Non dosé. Ut. 12 gr. cyclohexane. Ref. >. LECAT (1909). [*1431*]
R. hexadiène 1.3. . . | 80,8 | Azéotropisme douteux. Ut. 10 gr. cyclohexadiène. Ref. >. LECAT (1909). [1432]
R. hexène (ð 809) . . | 82,75 | Pas azéotropisme. Assez net. LECAT (1909). [1433]
Heptane *n.* (M 100). . | (98,45) | Chaleur de mixtion en calories : TIMOFÉEV [*625*]. [1434]
Toluène (π 41,6). . . | (110,7) | Isoth. rectiligne : LINEBARGER [*346* ð, pp. 213, 239; *348*, p. 691], LEHFELDT [*334*, pp. 50/4; *336*/*7*, *338a*, *339*]. Isobare à peu près rectiligne [CCl⁴ : 76,7; T : 110,3] : HOLLEY, *al.* [*223*, p. 1057]. Voir aussi : SPEYERS [*608*, p. 282] (tv. à 50°), ROSANOV, *al.* [*514*, p. 455, *515*, p. 358]. — Mixtion, moléc. à moléc., contraction : 0,07 °/₀; élévation de temp. : 0°25. YOUNG [*712*]. Cf. BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 et s.]. [1435]

Bichl. éth. (M 99; ð 1,2824; π 53∽; θ 289,3; *E 83,65*).

Hexane *n.* (θ 234,8) . | 68,95 | Pas azéotropisme. Très net. | 5 : 0,2 | LECAT. [1436]
B. (M 78; F 5,43) . . (θ 288,5; π 47,89). | Isoth. de 49°99 rectiligne (19 points); $p_1 : p_2 = 1,14$; dosage par courbe de l'indice réfraction; vérific. équ. Duhem-Margules : ZAWIDZKI [*726*]. — Voir aussi : G.N. LEWIS

[*343a*, p. 677] (isotherme de 50°), Bein [25, pp. 260/1], Faust [*163*], Worley [*692*]. Mixtion moléc. à moléc. : dilat. : 0 °/₀ 34; refroid. 0°35 : Young [*712*]. Chaleur absorbée : Baud [*Bull. Soc. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.]. — Isoth. (10 points) rectilignes à 95°, 85°, 25°, 8°75; vérif. loi Dolezalek : Schulze, *al.* [*591*, p. 446 s.]. — Calc., mes. et tracé l'isoth. (10 points); tv. part. ; quand la temp. croit, la vapeur s'enrichit en chlorure. Rosanov, *al.* [*519*; *520*, p. 674/7].

	80,2	Pas azéotropisme. Très net.	Lecat.	[1437]
R. hexane (θ 280) . .	80,75	Pas azéotropisme. Net.	Lecat.	[1438]
R. hexène (δ 809) . .	82,75	Az. douteux. Ut. 15 gr. cyclohexène. | 50 : —1∽	Refaire en >. L.	[1439]
Heptane *n.* (π26,86).	98,45	Pas azéotropisme. Très net ! | 5 : 0∽	Lecat.	[1440]
Toluène (θ 320.6) . .	110,65	Pas az. Tr. net ! L. Chal. mixt. ± suiv. conc. Baud [*B.S.ch.F.* (4) 17, p. 329 s.]		[1440a]

Trichloréthylène (M 131,2; *E 86,95*) (L.).

B. (δ 90006; π 47,89)	80,2	Pas azéotropisme. Très net. | *5 : 0,1∽	* 20 °/₀ : 0°2. Lecat.	[1441]
R. hexane (θ 280) . .	80,75	Pas azéotropisme. Assez net.	Lecat.	[1442]
R. hexène (F —97) .	82,75	Azéotropisme douteux. Ut. 10 gr. R. h. Refaire en plus grand. L.		[1443]
Heptane *n.* (M 100) .	98,45	Pas azéotropisme. Très net ! | 5 : <0,1*	* 10 °/₀ : 0°1. L.	[1444]

Dichlorbromméthane (M 164; *E 90,2*) (L.).

Benzène (π 47,89) . .	80,2	Pas azéotropisme. Assez net. | 5 : 0,5	Lecat.	[1445]
R. hexène (δ 809) .	**82,75**	**82∽** | Non dosé. Ut. 14 gr. R. hexène. Refaire en plus grand. Lecat.		[*1446*]

Br. B̄ (M 137; δ 1,290∽; F —100; *E 91,6*) (Lecat).

B. (θ 288,5; π 47,89)	80,2	Pas azéotropisme. Très net. | 5 : 0,2*	*50 °/₀ : 1,5. L.	[1447]
Heptane *n.* (θ 266,9).	98,45	Pas azéotropisme. Net. | 95 : 0,3	Lecat.	[1448]

J. all. (M 168; δ 1,867; F <—95; *E 102*) (Lecat).

M.R. hexane (M 96)	**101,8**	***99**	****70∽**	**58∽**	—	**60 : 2∽**	*Assez net. **Ut. 10 g. M.	[*1449*]

J. P (M 170; δ 1,784; F — 101,4; *E 102.4*) (L.).

M.R. hexane (δ 778)	**101,8**	***99.5**	<80**	<65	—	**80 : 1,2∽**	*Assez net. **Ut. 12 g. **M.**	[*1450*]
Toluène (F — 94,5) .	110,7	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0,3	Lecat.	[1451]

J. B̄ (M 183,9; δ 1,6401; F — 90,7; *E 120*).

Toluène (π 41,6). . .	109	Pas azéotropisme.	Ryland [*535/8*].	
(θ 320,6 ; M 92)	110,7	Pas azéotropisme. Très net. | 10 : 0∽	Lecat.	[1452]

Br. A (M 151; δ 1,236; *E 120,2*).

Toluène (π 41.6). . .	110,7	Pas azéotropisme. Holley [*222*, p. 457]. *E* (br.) : 118.						[1453]
Di.M.R. hexane 1.3.	**120,5∽**	***117**	****60∽**	**53∽**	—	****2∽**	*Assez net. **Ut. 10 g. d.	[*1454*]

Tétrachloréth. (M 165,8; δ 1,6595; *E 120,8*) (Lecat).

Di.M.R. hexane 1.3.	**120,5∽**	***118**	Non dosé.	**†50 : 2,5**	*Assez net. †Ut. 10 gr. d. [*1455*]

Bibr. éth. (M 188; δ 2,2132; F 10,0; *E 131.5*).

Hexane *n.* (68,95), benzène (80,2), R. hexane (80,75), R. hexène (82,75). Chaleur de mixtion pour diverses conc. ± pour le b. Formule pour R. hexane. Chal. dégagée pour R. hexène. Baud [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 et s.]. Pour le R. hexane, la mixtion abaisse la temp. de 12°8 pour cert. conc.; formule (n° **18**, texte) [*C. R.* 157, p. 849; cf. 156, p. 317]. — Pas az. Lecat. [1455*a/d*]

Toluène (θ 320,6) . . | Voir G. N. Lewis [*343a*, p. 678]. — Temp. ébull. pour diverses conc., indices réfraction, densité : J. Schulze [*592*, pp. 502/13]. Cf. Rosanov, *al.* [*522*]. — Chaleur mixtion ± suivant conc. : Baud [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 s.]. — Pas az. Lecat. [1456]

É. b. (θ 346,4; π 38,1)	**136,15**	***131,1**	**90**	**83,5**	**●1,947**	****1,1**	*Très net. ● Dilatation !	

**Vérifié. La mixtion développe de la chaleur pour certaines concentrations. Lecat. [*1457*]

Xylène *p.* (F 14). .	**138,25**	***131,3**	**97∽**	**95∽**	—	**97 : 0,2∽**	*Assez net. Lecat.	
(θ 345,6 : π 35.8)	Chaleur de mixtion ± suiv. la conc. : Baud [*B.S.ch.Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 et s.]							[*1458*]
Xylène *m.* (M 106). .	136,7	« Pour 72 °/₀, tendance à passer entre 130-131. »					Ryland [*535/8*]. *E* (br.) : 129-130.	
(θ 344,4; π 35)	139,0	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[1459]

Mésitylène (164), cymène (175,3). Chaleur de mixtion ± suivant conc. : Baud [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329]. Pas azéotropisme. Lecat. [1459*a*, *b*]

Chlorb. (M 112,5; δ 1,12786; θ 360; π 44,62; *E 131,8*).

B. (θ 288,5; π 47.89) (δ 90006 : M 78) (F 5,43)	(80.2)	Isoth. de 34°8 rectiligne : LINEBARGER [*346* δ, p. 213, 239; *347*; p. 651]. Cf. ZAWIDZKI [*726*, *730*]. — Chaleur de mixtion : LINEBARGER [*348*, p. 708]; BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.]. — Relation entre la temp. et les tv. partielles : VREVSKIJ [*651*, *653/4*].						[1460]
Toluène (F — 94,5) . (θ 320.6; π 41,6)	(110,7)	Isoth. de 34°8 rectiligne : LINEBARGER [*346* δ, p. 213. 239; *347*, p. 651]. Chaleur mixtion ±, suiv. conc. : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 s.].						[1461]
Octane *n.* (M 114) . .	125,8	Pas azéotrop. Net. Fait en petit.				10 : 0	LECAT.	[1462]
É. b. (θ 346,4; π 38,1)	136,15	Pas azéotropisme. Très net!				90 : 0*	*80 °/o : 0°. LECAT.	[1463]

Xyl. *p.* *(138,2), *m.* (139,0). Pas az. Mixt. : 90 ⟷ 0∽. L. Pour*, cf. BAUD [*B. S. ch. Fr.*, 1915, pp. 329 s.]. [1464/*a*]

Br. propylène ord. (M 202; δ 1,979; *E 141,7*) (L.).

É. b. (M 106; F — 93,2)	**136,15**	***135,95**	****5**	**2,7**	**937∽**	**0,6**	*Net. **Dosé Br. L.	[*1465*]
Xylène *p.* (θ 345,6).	**138.2**	***137,5**	**22∽**	**13∽**	—	**2.5**	*Net. LECAT.	[*1466*]
Xylène *m.* (δ 881) .	139.0	***138**	****30**	**18,5∽**	**1,120**	**2,8**	*Net. **Approx. succes.	[*1467*]
Xylène *o.* (θ 358.3)	142.6	*139.2	****70∽**	**55∽**	—	2,5∽	*Assez net. **Ut. 8 gr. x.	[*1468*]

Tétrachloréthane s. (M 167,8; δ 1,614; *E 146,25*) (L.).

φ. éth. (M 104; δ 935)	**145,7**	***143,5∽**	**55∽**	**39∽**	—	**2,5∽**	*Ut. 10 gr. φ. Ref. >.	[*1469*]

Bromoforme (M 253; δ^{19} 2,9895∽; F 7,6; *E 148,3*) (L.).

Toluène (θ 320,6) . .	(110,65)	Chal. abs. par mixt. : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), pp. 329 s.] Pas az. L.						[1469*a*]
Pinène α (M 136). .	**155,8**	***146**	**70∽**	**56∽**	****1,95**	**3** (vérif.)	*Assez net. **Gr. dil.	[*1470*]
Camphène (M 136).	**158∽**	**147.5**	Non dosé. Utilisé 15 gr. camphène 157.5-160. Ref. LECAT.					[*1471*]

Bromb. (M 157; δ 1,52185; θ 397; π 44,62; *E 156,1*).

Benzène (θ 288,5) . .	(80,2)	Isoth. de 34°8 ∽ rectil. : LIN. [*346* δ; *347*, p. 651]. Chal. mixt. : BAUD (1915).						[1472]
Toluène (π 41,6). . .	110.7	Isotherme rectiligne.					LINEBARGER [*348*].	[1473]
É. b. (θ 346,4; π 38,1)	136,15	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0∽	LECAT.	[1474]
Pinène α (δ 8755) . (M 136)	**155,8**	***153,4**	****50**	**46,3**	**†1,1175**	**2,5**	*Très net. Par mesure du pouvoir rotatoire, par approx. success. et par addition de Br. † Dilat.! LECAT.	[*1475*]
Camphène (M 136).	**158∽**	***155**	Non dosé. *Peu net. Ut. 20 gr. camphène 157,5-160. Ref. LECAT.					[*1476*]
Di.Ā (M 142; F -52,5)	**160,25**	***155,9**	**87∽**	**86∽**	**1,420∽**	**90 : 0,2**	*Assez net. Ut. 7 gr. d.	[*1477*]
Mésitylène (**M** 120). .	164,0	Pas azéotropisme. Net.				**95 : 0,1∽**	LECAT.	[1478]

Trichlorhydrine (**M 147,5**; δ 1,41; *E 158*) (L.).

Pinène α (δ 8755∽).	**155,8**	***154,5**	**50**	**48**	**1,090**	**2,5**	*Assez net. LECAT.	[*1479*]
Camphène (F 58) .	**158∽**	**156∽**	Non dosé. Ut. 15 gr. trichlorh. Refaire en >. LECAT.					[*1480*]

Chlortoluol p. (**M** 126,5; **F** 7,4; *E 161,3*) (LECAT).

Di.Ā (θ 330,4; M 142)	**160,25**	***158,5**	**50∽**	**53∽**	—	**2∽**	*Assez net.	[*1481*]
Pinène β (M 136). .	**163,8**	***160,2**	Non dosé. Utilisé pinène β 163,4.				*Assez net.	[*1482*]
Mésitylène (θ 367,7)	**164,0**	***160,5**	**72∽**	**70∽**	—	**0,3**	*Assez net.	[*1483*]

Pentachloréthane (M 202,3; δ 1,709∽; *E 161,95*) (L.).

Pinène α (155,8), pinène β (163,8), mésitylène (164,0), pseudocumol (169). — Voir *Table II* [2149/52].

Chl. benzyle (**M 126,5**; **δ 1,118∽**; **F —39,0**; *E 179,35*) (L.).

Pseudocumol (F < -75)	169	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0,2	LECAT.	[1484]
Menthène (F — 70∽).	170,8	Azéotropisme douteux.				10 : 0.5	*Ut. 12 gr. m. Ref. >. L.	[1485]
Cymène (π 28,6). .	**175,3**	***174**	**<20**	(Ut. 35 gr. cy. 175/6)		**†20 : 0,4**	*Assez net. † 50 : 0,8.	[*1486*]
Carvène (δ 8585). . (F — 76,7; M 136)	**177,8**	***174,8**	****46**	**47,9∽**	**971**	**2**	*Net. **Dos. par pouvoir rotatoire. — *N. B.* Il y a action chimique sensible à l'ébullition : à chaque rectification du mélange, il se forme un résidu peu volatil. LECAT.	[*1487*]

Bromtoluol o. (M **171**; **F —29,3**; **δ 1,419∽**; ***E 181,75***).

Carvène (F — 76,7).	**177,8**	***177,3**	**17∽**	**14∽**	**926**	**20 : 1,2**	*Net. LECAT.	[*1488*]
Terpinène (M 136).	**181**	***178,5**	**60∽**	**54∽**	—	**60 : 2**	*Assez net. L.	[*1489*]

Perchloréthane (*185*) et Carvène (177,8). Pas azéotropisme. Assez net. | LECAT. [1490]



Bromtoluol p. (M 171 ; F 28,5 ; *E 185*) (Lecat).

Carvène (δ 8585). . . | 177,8 | **Azéotropisme douteux*.** | 6 : 0,4 | *Ut. 47g. carv. Ref. >. **[1491]**

Chl. benzylidène (*205,15*) et Naphtaline (218,05). Pas azéotropisme. Très net. Lecat. **[1492]**

Tribromhydrine (**M 281 ; δ²³ : 2,435 ; F 16,5∞** ; *E 220*).

Naphtaline (F 80) . | **218,05** | **216,5∞** | Non dosé. Opéré en petit. | Lecat. **[1493]**

Conclusions. — 45 cas d'az. constatés expérimentalement (sans compter les cas douteux, assez nombreux). Les isoth. sont fréquemment rectilignes, parfois négatives. L'az. est rare lorsque Δ dépasse 8°. Il y a lieu toutefois de remarquer que : a) pour les premiers termes, très volatils et très associés (p. ex. l'isopentane et le chl. E), ∇ peut atteindre une quinzaine de dégrés ; b) le chloroforme et le bromoforme se comportent de même ; c) on constate entre le chlorb. et le br. éth. la même différence qu'ailleurs. — Sauf ces exceptions, l'écart pour Δ = 0 est voisin de 2°7. — Le pentachloréthane forme des mélanges az. de 2ᵉ espèce (*Table II*). Il serait intéressant de rechercher s'il y a d'autres dérivés halogénés qui se comportent de même avec les hydrocarbures. — La mixtion produit en général une chute de temp. qui ne dépasse guère 3° (pour 50 °/₀ ∞). Toutefois, dans les cas d'écart extraordinairement grand, la chute est aussi exceptionnelle (cas des mélanges où entrent le chloroforme et le bromoforme). Il y a dégagement de chaleur dans les mélanges où intervient le pentachloréthane. D'après Baud (1) il en serait de même pour la mixtion des dérivés halogénés avec les hydrocarbures cycliques non saturés ; ex. : [1417 c], [1455 d]. Ces conclusions nous paraissent prématurées : nous croyons que la nature du dérivé halogéné (notamment le nombre d'atomes d'halogènes) influe considérablement. Pour les mélanges de br. éth. avec le benzène ou homologues, ainsi que pour [1440 a] la chaleur de mixtion est ± suivant la conc. Quant à la variation de volume, elle est de même signe que la variation de température.

Opérer sur : *fl. É* (*−42*) et propylène (−50,2), propane (−40) ; *fl. P* (*−3*) et isobutane (−10,2), isobutylène (−6), butane (0,6), divinyle (1), tétra. M. méthane (9,3) ; *br. M.* (*4,5*) et isobutane (−10,2), butane (0,6), tétra. M. méthane (9,3), M. allène (18) ; *chl. É* (*13,3*) et butane (0,6), divinyle (1), tétra. M. méthane (9,3), M. allène (18∞), isoprène (34,1) ; *br. vinyle* (*15,8*) et divinyle (1), tétra. M. méthane (9,3), isopentane (27,95), isoprène (34,1) ; *chlorpropylène β* (*22,65*) et M. allène (18), isopentane (27,95), pentane (36,15), tri. M. éth. (37,15) ; *iodacétylène* (*30,5*) et M. allène (18), isopentane (27,95), pentane *n.* (36,15), tri. M. éth. (37,15), di. M. allène α α (40,8) ; *chlorpropylène α* (*35,5*) et isopentane (27,95), tri. M. éth. (37,15), R. pentène (44,5) ; *chl. P* (*36,25*) et isoprène (34,1), di. M. allène α α (40,8), R. pentène (44,5) ; *br. É* (*38,4*) et M. E. éth. (36,4), R. pentène (44,5), pentaméth. (50) ; *dichlorméthane* (*41,5*) et isoprène (34,1), pentane (36,15), di. M. allène α α (40,8) ; *i. M* (*42,6*) et di. M. allène α α (40,8), pentaméth. (50) ; *chl. P* (*46,6*) et tri. M. éth. (37,15), di M. allène (40,8), R pentène (44,5), pentaméth. (50) ; *dichloréth. cis.* (*48,35*) et R. pentaméth. (50) ; *chl. B. 3.* (*51,5*) et pentaméth. (50), di. P̄ (58,2) ; *chl. éthylidène* (*57,3*) et di. P̄ (58,2) ; *brompropène* (*57,8*) ou *br. P̄* (*60*) ou *dichloréth. tr.* (*60,25*) et pentaméth. (50), di. P̄ (58,2), diall. (60,2), hexane *n.* (68,95) ; *chlorof.* (*61,2*) et pentaméth. (50), di. P̄ (58,2), M. R. pentane (72,5), R. hexane (80,75) ; *chl. B̄* (*68,85*) et M. R. pentane (72,5), R. hexene (82,75) ; *br. P* (*71,0*) et M. R. pentane (72,5) ; *i. É* (*72,3*) et M. R. pentane (72,5), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1. 3. (80,8) ; *br. B. 3.* (*73,3*) et M. R. pentane (72,5), R. hexane (80,75) ; *M. chlorof.* (*74,1*) et hexane *n.* (68,95), M. R. pent. (72,5), b. (80,2), R. hexan. (80,75) ; *CCl⁴* (*76,75*) et M R. pent. (72,5), R. hexadiène 1. 4. (85,5∞) ; *bichl. éth.* (*83,65*) et R. hexadiène 1. 3. (80,8), isoheptane (90,3) ; *fluorb.* (*85,2*) et b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiènes 1. 3., 1. 4. (80,8 ; 85,5∞), R. hexène (82,75), isoheptane (90,3) ; *trichloréth.* (*86,95*) et R. hexadiènes 1. 3., 1. 4. (80,8 ; 85,5∞), isoheptane (90,3) ; *dichlorbromméthane* (*90,2*) et isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45) ; *br. B̄* (*91,6*) et isoheptane (90,3) ; *br. B* (*100,5*) ou *chl. Ā* (*101*) et heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8), di B̄ (109) ; *i. all.* (*102,0*) ou *i. P* (*102,4*) et heptane *n.* (98,45), di B̄ (109) ; *brom. R. butane* (*104*) et heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8) ; *chlorbr. éth. s.* (*106,7*) et M. R. hexane (101,8), di B̄ (109) ; *br. ethylidène* (*110*) et di B̄ (109), toluene (110,7), R. heptane (117,5) ; *fluortoluol p.* (116,5) et toluène (110,7), R. heptane (117,5) ; *chlori. éthylidène* (*118*) et R. heptane (117,5), di M. R. hexane 1. 1. 1. 3 (120 ; 120,5) ; *i. B* (*120*) et R. heptane (117,5), di M. R. hexane 1. 1 ; 1, 3 (120 ; 120,5∞), R. heptadiène (120,8) ; *br. Ā* (*120,2*) et R. heptane (117,5) ; *tétrachloréth.* (*120,8*) et R. heptane (117,5), R. heptadiène (120,5∞) ; *chlordibromméthane* (*124*) ou *chl. triméth.* (*125*) ou *i. A. 3.* (*127,5*) et di. M. R. hexane 1. 1 ; 1, 3 (120 ; 120,5∞), octane *n.* (125,8) ; *i. B* (*129,6*) su *dichloriodméthane* (*131*) ou *bibr. éth.* (*131,5*) et octane *n.* (125,8), E. b. (136,15) ; *chlori. éth.* (*140*) et E. b. (136,15), xylènes : *p.* (138,2), *m.* (139), *o.* (142,6), φ. acétylène (142), φ. éth. (145,7) ; *br. propylène* (*141,7*) et φ. acétylène (142) ; *tétrachloréthane s.* (*146,25*) et φ. acétylène (142), xylene *o.* (142,6) ; *bromoforme* (*148,3*) et φ. éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), P. b. (158) ; *bromb.* (*156,1*) et nonane *n.* (149,5), P. b. (158), camphane (160,5) ; *chlortoluol o.* (*159*) et P. b. (158), camphène (159∞), i. Ā (160,25) ; *trichlorhydrine* (*158*) et P. b. (158), di Ā (160,25), camphane (160,5), mésitylène (164,0) ; *chlortoluol p.* (*161,3*) et pinène α (155,8), P. b. (158) ; *pentachloréthane* (*161,95*) et et P. b. (158), camphène (158∞), di. Ā (160,25) ; camphane (160,5) ; *br. triméth.* (*167∞*) et di. Ā (160,25∞), mésitylène 164,0), pseudocumol (169), menthène (170,8), *dichlorb. p.* (*173,5*) et pseudocumol (169), menthène (170,8), décane (173), cymène (175,3), carvène (177,8) ; *i. éthylidène* (*178*) et décane *n.* (173), cymène (175,3), carvène (177,8) terpinolène (185) ; *chl. benzyle* (*179,35*) et décane *n.* (173), terpinène (181), terpinolène (185) ; *i. méth.* (*180*) et carvomenthène (174), cymène (175,3), carvène (177,8), terpinolène (185) ; *bromtoluol o.* (*181,75*) et cymène (175,3), terpinolène (185) ; *perchloréthane* (*185*) ou *bromtoluol p.* (*185*) et terpinène (181), terpinolène (185) ; *iodb.* (*188,55*) ou *tétrabromméthane* (*189,5*) ou *diiodéth.* (*192*) ou *iod. R. hexane* (*192,5*) ou *chlorbromb. p.* (*196,5*) et terpinolène (185), Ā. b. (193) ; *chl. benzylidène* (*205,1*) ou *trichlorb. 1. 3. 5.* (*208,3*) et dihydronaphtaline (212) ; *bibromb. m.* (*219*) et naphtaline (218,1).

---

(1) *Bull. Soc. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 529 et s. — Nous n'avons eu connaissance de ce travail que par un résume de quelques lignes.



195. Dérivés halogénés et Nitriles.

Tétrachl. C (*76,75*) et Acétonitrile (81,6) ⟶ 71∽. Opération sommaire, en petit. Ref. LECAT. [*1494*]
Bromtoluol p. (*185*) et Benzonitrile (191.3) ⟶ 181∽. Opér. sommaire, en petit. Faire en grand. L. [*1495*]

OPÉRER SUR : **br. vinyle** (15,8) ou **chlorpropylène β** (22,5) ou **chl. P̄** (36,25) et *formon.* (*26*); **br. B. 3.** (73,3) ou **bichl. éth.** (83,7) ou **trichloréth.** (86,95) ou **dichlorbromméthane** (90,2) et *acétonitrile* (*81,6*); **br. B** (100,5) ou **i. all.** (102,0) ou **i. P** (102,4) et *propion.* (*97,1*); **trichloréth.** *as.* (113,5) ou **i. B̄** (120) ou **br. Ā** (120,2) ou **tétrachloréth.** (120,8) et *butyron.* (*118,5*); **bromoforme** (148,3) ou **bromob.** (156,1) ou **chlortoluol** *o.* (159) ou **trichlorhydrine** (158) et *capron.* (*155*); **perchloréthane** (185) ou **iodb.** (188,55) ou **diiodéth.** (192) ou **iod. R. hexane** (192,5) ou **chlorbromb.** *p.* (196,5) et *benzon.* (*191,3*); **bibromb.** *m.* (219) ou **tribromhydrine** (220) et *n. malon.* (*218,5*).

196. Dérivés halogénés et Oxydes (Voir *Table II*, liste 320).

Br. É (M 109; δ 1,5014; θ 236; F — 119; *E 38,4*).

Ox. É (θ 193,8) . . .		35—38 | Pas azéotropisme.		RYLAND [*535/8*].	
(π 35,6; M 74)	34,6	Pas azéotropisme*. Isobare positive.	23 : —0,4	*Très net! LECAT.	[1496]
Ox. M, P (δ 7471) . .	38,8	Pas azéotropisme*.	25 : —0,5	*Net. L.	[1497]
Méthylal (M 76). . .	42,2	Pas azéotropisme. Net.	70 : 1,9	LECAT.	[1498]

Dichlorméthane (M 85; θ 245,2; δ 1,3778; *E 41,5*) (L.).

Méthylal (M 76) . .	**42,2**	***39** | †**62∽** | **60∽** | —	**2,0**	*Net. †Ut. 20 gr. d. Ref.	[*1499*]

Iodure M (M 142; δ 2,305; F — 66,1; *E 42,6*) (L.).

Ox. M, P (δ 7471) . .	38,8	*Pas azéotropisme. Isobare positive.	10 : —0,2	*Net. LECAT.	[1500]
Méthylal (F — 104,8)	**42,2**	***39,35** | †**57** | **42** | **1,688**	**1,8**	*Très net. †Par l'eau. L.	[*1501*]

Chloroforme (M 119,4; θ 262,9; π 53,8; *E 61,2*).

Ox. É (34,6); Ox. M, P (38,8); Ox. É, P (63,6). — Voir *Table II* [2153].

CCl⁴ (M 154; θ 283,2; π 44,97; *E 76,75*).

Ox. É (θ 193,8) . . . | 34,6 | Isobare (10 points) de 760 mm. Pas az. — La courbe de la chaleur de vaporisation (10 points) a une forte courbure. TYRER [*633*, pp. 1641/2; *634*, pp. 86/7]. Ch. mixt. : TIMOF. [1502]

Acétal (θ 254,4). . .	104,5	Pas azéotropisme. Très net.	90 : 0,8	LECAT.	[1503]

Dichlorbromméthane (M 164; F — 56,0; *E 90,2*).

Acétal (δ 850∽). . .	104,5	Pas azéotropisme. Net.	95 : 0,3∽	LECAT.	[1504]

J. P (M 170; δ 1,784; F — 101,4; *E 102,4*).

Acétal (M 118). . .	**104,5**	***102,3∽** | Non dosé.	**90 : 0,7**	*Ut. 30 gr. i. Ref. >. L.	[*1505*]

Tétrachloréthane s. (M 167,8; δ 1,614; F — 43,8; *E 146,25*).

Anisol (F — 37,8) . .	153,85	Pas az. Isobare nettement +.	50 : —1,5?	LECAT.	[1506]

Bromoforme (M 253; δ^{15} 2,905; F 7,6; *E 148,3*).

Anisol (π 41,25). . .	153,85	Pas az. Très net. Isobare nettem. +.	*50 : —2,1	*Vérifié. LECAT.	[1507]

Bromb. (M 157; θ 397; π 44,62; *E 156,1*).

Anisol (θ 368,5). . .	153,85	Pas azéotrop. Isobare positive *.	50 : <0,05	*Très net ! LECAT.	[1508]

Trichlorhydrine (M 147,5; δ^{23} 2.435∽; F 16,5∽; *E 158*).

Anisol (δ 1.01237). .	153,85	Pas az. Net. Isobare positive.	20 : —1	LECAT.	[1509]

Chlortoluol p. (M 126,5; *E 161,3*) (L.).

Anisol (θ 368,5). . .	153,85	Pas azéotropisme. Très net!	20 : 0	LECAT.	[1510]
Phénétol (δ 982). . .	171,5	Pas azéotropisme. Très net.	90 : 0	LECAT.	[1511]

Pentachloréthane (M 202,3; δ 1,709; F — 29,0; *E 161,95*).

Anisol (π 41,25) . . .	153,85	Pas azéotropisme. Très net.	10 : —0,2	LECAT.	[1512]
Phénétol (F — 33,5) .	171,5	Pas azéotropisme. Très net.	90 : —0,1	LECAT.	[1513]

Chl. benzyle (126,5; δ 1,118∽; F — 39,0; *E 179,35*) (L).

Phénétol (F — 33,5) .	171,5	Pas az. Net. Isobare positive.	10 : —0,2	LECAT.	[1514]
Cinéol (M 154). . .	176.3	*175,5 | 19∽ | 22∽ | 976	**—0,5	*Net. **30 % : —0,7.	[*1515*]



Bromtoluol o. (M 171 ; *E 181,75*).

Cinéol (F 1,5; δ^{20}: 927) | 176,3 | Pas azéotropisme. Net. Étudier phénom. mixtion! LECAT. [1516]

Tribromhydrine (M 282 ; *E 220*).

Éther M. terpinéol*. | 216 | Pas azéotropisme. Isobare positive. *Voir l'*Appendice*. LECAT. [1517]

CONCLUSIONS. — On n'a constaté que 4 cas d'az. de première espèce, dont 3 produits par des acétals. Souvent l'isobare est positive avec les éthers-oxydes, ce qui montre qu'il y a tendance à la formation de mélanges az. du 2e genre (Voir *Table II*). A la mixtion, les acétals donnent une chute de temp., tandis que les simples oxydes dégagent de la chaleur. Des expériences nouvelles devraient être faites sur des constituants à temp. d'ébullition à peu près égales.

OPÉRER SUR : *fl. É* (−42) ou *chl. M* (−23,7) et ox. M (−23,65); *chl. É* (13,3) et ox. éth. (12,5); *dichlorméthane* (41,8) et ox. M, P (38,9); *chl. P* (46,6) et méthylal (42,3); *chl. éthylidène* (57,3) et ox. M, B̄ (58∽); *chloroforme* (61,2) et méthylal (42,3), ox. M, B̄ (58), TÉTRAMÉTH. (67), M, B (70,5), TRI M. ÉTH. (75,5); *chl. B̄* (68,85) et ox. E, P (63,6), tétraméth. (67), M, B (70,5), *br. P* (71) ou *i. É* (72,3) ou *br. B. 3.* (73,3) et M. B (70,5), tri. M. éth. (75,5); *M. chlorof.* (74,1) et ox. M, B (70,5), OX. TRI. M. ÉTH. (75,5), PENTAMÉTH. (81,5); *tétrachl. C* (76,75) et ox. M, B (70,5), tri. M. éth. (75,5); *bichl. éth.* (83,7) et ox. pentaméth. (81,5); *fluorb.* (85,2) ou *trichloréth.* (86,95) et ox. P (90,7); *dichlorbromméthane* (90,2) et ox. PENTAMÉTH. (81,5), ox. P (90,7), M, Ā (90,9); *br. B* (91,6) et ox. P (90,7), ox. M, Ā (90,9); *brom. R. butane* (104) ou *chlorbr. éth. s.* (106,7) et acétal (104,5), ox. E. Ā (112); *trichloréthane* as. (113,5) ou *bromacétol* (115,3) et ox. É, Ā (112); *i. B̄* (120) ou *br. Ā* (120,2) ou *tétrachloréth.* (120,8), ou *chlordibromméthane* (124), ou *chl. triméth.* (125) et ox. B̄ (121); *i. Ā* (147,5) ou *dichlordibrométhane* (150,2) ou *chlortoluol o.* (159) et anisol (153,85); *i. éthylidène* (178) ou *i. méth.* (180) et cinéol (176,3); *bromtoluols* o., m., p. (181,75; 184∽; 185) et pinol (183,8), ox. E, benzyle (185); *iodb.* (188,55) ou *tétrabromméthane* (189,5) et éther É. p. crésol (189,2); *br. tétraméth.* (198) ou *br. benzyle* (198,5) et éther M. géraniol (200∽); *chl. benzylidène* (205,1) ou *trichlorb. 1.3.5.* (208,3) et ox. É, isobornyle (203,5), vératrol (205,5), ox. E, bornyle (207∽), méthylal Ā (207,3); *chl. bornyle* (210∽) et glycérinéther (209∽), ox. B, benzyle (212∽).

197. Dérivés halogénés et Oxydes-Phénols.

Chl. benzylidène (*205,1*) et Gayacol (205,1).— Action : $C^6H^4OCH^3O$ |H + Cl| Cl CH. C^6H^5? Faut-il 2 moléc. gayacol? Formation d'un produit goudronneux. Il distille un liquide vers 202,5. Az.? 60 % chl.? Douteux à cause de l'influence de HCl. Le chl. employé (204,8 — 205,3) n'était pas très pur. LECAT. [1518]

Bibromb. m (*219∽*) et Créosol (221,5). — Azéotropisme douteux. LECAT. [1518a]

OPÉRER SUR : *gayacol* (*205,1*) et chlorbromb. *o.* (202∽), trichlorb. 1.3.5. (208,3), chl. bornyle (210); *guéthol* (*216*) et trichlorb. 1.3.5. (208,3), chl. bornyle (210); *créosol* (*221,5*) et tribromhydrine (220).

198. Dérivés halogénés et Phénols.

Dosages par approx. succ. ou en éliminant le phénol par une lessive alcaline. Point-milieu.

† Mixtion faite à température ordinaire (phénol solide).

Phénol (M 94 ; δ^{15} 1,066 ; θ 419,2 ; F 42,5 ; *E 181,5*).

						†		
Chlorb. (θ 360; π 44,6)	131,8	Pas azéotropisme. Très net !				5 : 2	LECAT.	[1519]
Tétrachloréthane *s.*	146,25	Pas azéotropisme. Très net !				—	L.	[1520]
Bromoforme (F 7,6).	148,3	Pas azéotropisme. Net.				2 : 1	L.	[1521]
Bromb. (π 44,62).	**156,1**	***156**	**2**	**3,3∽**	**1,51**	**1**	*Assez net. L.	[1522]
Trichlorhydrine	**158**	***157,5**	**4**	**6,2∽**	**1,30**	**2**	*Assez net. L.	[1524]
Chlortoluol *p.*	**161,3**	***160,3**	**8**	**10,5∽**	**1,091**	**3,5**	*Net. LECAT.	[1525]
Pentachloréthane	**161,95**	***160,85**	****9,5**	**18,5**	**†1,6345**	**9∽**	*Net! **Par δ. †Vérif. L.	[1526]
Br. triméth. (F < −75)	**167∽**	***165∽**	**15**	**27**	**—**	**8**	*Ut. 15 gr. br. Ref. >.	[1527]
Chl. benzyle (F — 39).	179,35	A l'ébull. : C^6H^5O |H + Cl| $CH^2. C^6H^5$ (ox. φ. benzyle, F 40, E 288). Toutefois, az. vers 173,2 ; ou est-ce l'infl. de HCl ? Opér. s. pres. réd. Mixt. : 45 : 13,5. L.						[1528]
Bromtoluol *o.* (M 171; δ 1,420)	**181,75**	***174,35**	**40**	**55∽**	**1,281**	**10**	*Très net ! La conc. varie nettement avec la pression. LECAT.	[1529]
Perchloréthane.	**185**	***176,5**	**42**	**65∽**	**1,46**	**14**	*Assez net. LECAT.	[1530]
Bromtoluol *p.*	**185**	***176,2**	**44**	**58**	**1,280**	**11**	*Très net. LECAT.	[1531]
Iodb. (M 203,9; π 44,6)	**188,55**	***177,7**	****47**	**65,8**	**†*1,4195**	**17,6**	*Net. **Vérif. †*F 2∽.	[1532]
Br. benzyle (M 171).	198,5	A l'ébullition, réaction analogue à celle du système [1528]. Opér. somm.						[1533]
Chl. benzylidène	205,1	A l'ébull., action chim. rap. Abond. dégag. de HCl et form. subst. solide.						[1534]
Trichlorb. 1.3.5. (M 181)	**208,3**	***181,3**	**95**	**97,5∽**	**—**	**—**	*Assez net. LECAT.	[1535]

Orthocrésol (M 108 ; δ^{15} 1,0511 ; θ 432 ; π 45 ; F 31 ; *E 190,8*) (L.).

Bromb. (π 44,62)	156,1	Pas azéotropisme. Très net.	5 : 0,4	LECAT.	[1536]
Pentachloréthane	161,95	Pas azéotropisme. Net.	5 : 2,5	LECAT.	[1537]

Chl. benzyle (F—39).	179,35	A l'ébull., action. chim. rapide, analogue à [1528]. Opérer s. press. réd.						[1538]
Bromtoluol *o*.. . .	**181,75**	***180,3**	**16**	**23**	**1,355**	**1,8**	*Net. Lecat.	[*1539*]
Perchloréthane. .	**185**	***182,5∽**	**23∽**	**40∽**	**1,78**	**2**	*Assez net. Lecat.	[*1540*]
Bromtoluol ***p***.. . .	**185**	***181,7**	**25**	**32**	—	**2,3∽**	*Net. Lecat.	[*1541*]
Iodb. (δ 1,86059). .	**188,55**	***185,0**	**32∽**	**47∽**	**1,5395**	**3,5****	*Très net. **50 °/₀ : 4, 4.	[*1542*]
Br. benzyle (M 171) .	198,5	Action chim. rapide à l'ébullition ; analogue à [1528]. Opérer s. pr. réd.! L.						[1543]
Chl. benzylidène. . .	205,15	Id. HCl et substance solide se forment. Opérer sous pression réduite.						[1544]
Trichlorb. 1. 3. 5.. .	208,3	Pas azéotropisme. Peu net. Ut. 5 gr. trichl. Refaire en >. Lecat.						[1545]
Chl. bornyle (M 172,5).	210∽	Pas azéotropisme. Action chimique sensible. Lecat.						[1546]

Paracrésol (M 108 ; δ^{15} 1,039 ; θ 426 ; F 35,5 ; *E 201,8*) (L.)

Bromtoluol *o* (δ1,420)	181,75	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[1547]
Bromtoluol *p*. (F 28,5)	185	Pas azéotropisme. Peu net. Ut. 25 gr. bromt. Refaire en >. Lecat.						[1548]
Iodb. (δ 1,86059) . .	**188,55**	***188,2**	**4∽**	**4,7∽**	**1,820**	**3**	*Assez net. L.	[*1549*]
Br. benzyle (M 171) .	198,5	Action chimique rapide. HBr se dégage. Lecat.						[1550]
Chl. benzylidène. . .	205.1	Act. chim. rapide. Abondant HCl. Formation d'eau et d'un solide. L.						[1551]
Trichlorb. 1. 3. 5..	**208,3**	***200**	**62**	**73∽**			*Assez net. Lecat.	[*1552*]
Chl. bornyle (F 125)	**210∽**	***200,5**	**70**	**79∽**			*Assez net. L.	[*1553*]
Iodtoluène ***p***. . . .	**212∽**	***201,2**	? **80∽**	Étud. les phénom. de mixt. !			*Assez net. L.	[*1554*]

Métacrésol (M 108 ; δ^{15} 1,039 ; θ 427.0 ; *E 202,8*).

Chl. benzylidène. . .	205,1	Action chim. rapide. Abondant HCl. Formation substance solide. L.						[1555]
Iodtoluène ***p***. (M218)	**212∽**	***202∽**	**90∽**	**95∽**	Phénom. de mixt.!		*Ut. 35 gr. m. Ref. >. L.	[*1556*]

Conclusions. — 20 cas d'az. Pour le phénol proprement dit, l'écart serait donné par l'expression approximative

$$A = 0{,}01\,\Delta^2 - 0{,}55\,\Delta + 7{,}5.$$

On aurait donc ∇ = 30∽ et l'écart serait de 7°5 pour Δ nul. Pour les crésols ∇ serait de 15—16°∽. La concentration du phénol pour Δ = 0 serait ∽40 °/₀. — Les données relatives à la variation de volume par mixtion sont insuffisantes. Quant à la temp., il y a toujours chute, mais les expériences, ayant été faites avec les phénols à l'état solide, n'ont guère de signification : il faudrait mélanger les deux constituants à l'état liquide.

Opérer sur : *phénol* (*181,5*) et dichlorb. *p*. (173,5), i. éthylidène (178), bromtoluol *m*. (184∽), tétrabrom. méthane (189,5), diiodéth. (192), chlorbromb. *p*. (196,5), br. tétraméth. (198), chlorbromb. *o*. (202∽) ; *o. créso* (*190,8*) et dichlorb. *p*. (173,5), i. éthylidène (178), bromtoluol *m*. (184∽), tétrabromméthane (189,5), iod. R. hexane (192,5), chlorbromb. *p*. (196,5), br. tétraméth. (198) ; *p. crésol* (*201,8*) et tétrabromméthane (189,5), iod. R. hexane (192,5), br. tétraméth. (198) ; *m. crésol* (*202,8*) et br. tétraméth. (198), trichlorb. 1.3.5. (208,3), chl. bornyle (210) ; *méstiol* (*219,5*) et chl. bornyle (210), iodtoluol *p*. (212∽) ; tribromhydrine (220) ; *thymol* (*233*) ou *pseudocuménol* (*233*) et tribromhydrine (220).

199. Dérivés halogénés et Substances diverses.

Anhydride carbonique (—79,1) et chloroforme (61,2). — Isotherme positive. Woukolof. [1557]

Pyridine (*115,5*) et Br. É (38,4). — Mixtion : contraction entre 0,5 et 0,9 °/₀. Combinaison. Baud (1910). [1557*a*]

Id. et **J. M** (42,6). — *Voir* : Aten [*14*]. [1558]

Id. et chloroforme (61,2). chl. B̄ (68.85). *tétrachl. C (76,75). — Chaleur de mixtion : Timofeëv [*625*]. — Contraction entre 0,5 et 0,9 °/₀. Combinaison. Baud [*B. S. Ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. [1559/61]

Opérer sur : *br. M* (*4,5*) et oxychl. C (8) ; *chl. É* (*13,3*) ou *br. vinyle* (*15,8*) et CN Cl (15,5) ; *chl. éthylidène* (*57,5*) ou *brompropène α* cis (*57,8*) et séléniure M (58,2) ; M. carbylam. (59,6) ; *chloroforme* (*61,2*) et CN Br (61,3) ; *i. É* (*72,3*) ou *br. B. 3.* (*73,5*) ou *M. chlorof.* (*74,1*) et thiophosgène (73) ; *tétrachl. C* (*76,75*) et É. carbylam. (78,1) ; *bichl. éth.* (*83.7*) ou *fluorb.* (*85,2*) ou *trichloréth.* (*86,95*) et formaldoxime (84), pyrrolidine (88) ; *dichlorbromméthane* (*90,2*) ou *br. B̄* (*91,6*) et pyrrolidine (88), dichloracétald. (89), pyrroline (90,5) ; *br. B* (*100,5*) ou *i. all.* (*102,0*) ou *i. P* (*102,4*) et chl. cacodyle (100) ; *chlorbr. éth. s.* (*106,7*) et pipéridine (105,7∽) ; *trichloréthane* (*113,5*) et tétrachl. Sn (113,85), acétaldoxime (114,5), pyridine (115,5) ; *i. B* (*120,6*) ou *bibr. éth.* (*131,5*) ou *chlorb.* (*131,8*) et pyrrol (130,5) ; *tétrachloréthane s.* (*146,25*) et pyrazoline (144) ; *bromb.* (*156,15*) et pentafl. Sb (155) ; *chlortoluol p.* (*161,3*) ou *pentachloréthane* (*161,95*) et thiocarb. É (161,5), tropidine (162) ; *chl. benzyle* (*179,35*) et collidine α (178,5) ; *bromtoluols o., m., p.* (*181,75* ; *183,7∽* ; *185*) et sélénophénol (183,6), dithioac. (184) ; *perchloréthane* (*185*) et iode (185,35) ; *iodb.* (*188,55*) et pyrazol (187) ; *iod. R. hexane* (*192,5*) et acétylphénol (193), *chlorbromb. p.* (*196,5*) et ald. salicyl. (196,7) ; *chl. benzylidene* (*205,1*) et É. acétamide (205) ; *trichlorb. 1.3.5.* (*208,3*) et *o*. chloraniline (207), pentachlorpyrrol (209) ; *bibromb. m.* (*219*) ou *tribromhydrine* (*220*) et acétamide (222).

200. Dérivés halogénés acides entre eux.

Opérer sur : chl. propionyle (80∽) et br. acétyle (81) ; chl. butyryle *n*. (101) et br. propionyle (103,8).



201. Dérivés halogénés acides et Dérivés halogénés-Oxydes.

Opérer sur : *chl. acétyle* (*55,5*) et ox. M. chloré (59,5); *chl. isobutyryle* (*92*) et chlorméthylal (95); *br. propionyle* (*103,8*) et ox. M. dichloré (105); *chl. fumarique* (*160*) et acétal chloré (156,8); *chl. benzoyle* (*198,3*) et acétal trichloré (197).

202. Dérivés halogénés acides et Dérivés halogénés-Phénols.

Opérer sur : *chl. oenanthyle* (*174,5*) et *o.* chlorph. (175,5); *chl. benzoyle* (*198,3*) et *o.* bromph. (194,5); *br. benzoyle* (*218,5*∞) et *p.* chlorphénol (217).

203. Dérivés halogénés acides et Hydrocarbures.

Opérer sur : *chl. acétyle* (*55,5*) et pentaméth. (50), di. P̄ (58,2); *chl. propionyle* (*80*∞) ou *br. acétyle* (*81*) et M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1.3. (80,8), R. hexène (82,75); *chl. isobutyryle* (*92*) et heptanes : iso. (90,3), *n.* (95,45); *br. propionyle* (*103,8*) et heptane *n.* (98,45), M, R. hexane (101,8); *chl. fumarique* (*160*) et pinène α (155,8); di. Ā (160,25), mésitylène (164,0); *br. benzoyle* (*218,5*) et naphtaline (218,1).

204. Dérivés halogénés acides et Oxydes.

Opérer sur : *chl. propionyle* (*80*∞) ou *br. acétyle* (*81*) et ox. pentaméth. (81,5); *br. propionyle* (*103,8*) et acétal (104,5); *chl. benzoyle* (*198,3*) et ox. M, isobornyle (192,2), ox. E, isobornyle (203,5); *br. benzoyle* (*218,5*∞) et éther M. terpinéol (216), id. thymol (216,5).

205. Dérivés halogénés acides et Phénols.

Opérer sur : *chl. benzoyle* (*198,3*) et *p.* crésol (201,8); *br. benzoyle* (*218,5*) et mésitol (219,5).

Dérivés halogénés-Dérivés nitrés et :

206. Dérivés halogénés-Éthers sels. — Op. s. : *chloropicrine* (*111,9*) et chlorform. P (115,2); *chlornitrométhane* (*122,5*) et chlorform. P (115,2), chloracét. M (129,5); *bromnitrométhane* (*144*∞) et chloracét. É (143,5).

207. Dérivés halogénés-Oxydes.

Chloropicrine (*111,9*) et Épichlorhydrine α (116,45) ⟶ 106∞. Non dosé. Ut. 18 gr. chl. Ref.>. Lecat. [*1562*]

208. Dérivés nitrés. — Op. s. : *chloropicrine* (*111,9*) et nitroéthane (114,5); *chlornitrométhane* (*122,5*) et nitropropane β (118,5).

209. Dérivés sulfurés. — Op. s. : *chloropicrine* (*111,9*) ou *chlornitrométhane* (*122,5*) et merc. Ā (120).

210. Éthers-sels. — *Chloropicr.* (*111,9*) et isobut. É (110,1) ⟶ 108. Assez net. Non dosé. Lecat. [*1563*]

Opérer sur : *chloropicrine* (*111,9*) et carb. M, É (109,2), nitrate P (110,5), isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0). *chlornitrométhane* (*122,5*) et but. E (119,9), silic. M (121), form. Ā (123,6), carb. É (126,0); *bromnitrométhane* (*144*∞) et orthoacét. E (142), but. P (143), carb. M, B̄ (143,6), lact. M (144,8), isobut. B̄ (147,5).

211. Hydrocarbures. — *Chloropicr.* (*111,9*) et Toluène (110,7) ⟶ 109,0∞. Peu net. Ut. 10 g. chl. L. [*1564*]

Opérer sur : *chloropicrine* (*111,9*) et di. B̄ (108,5∞); *chlornitrométhane* (*122,5*) et octane *n.* (125,8); *bromnitrométhane* (*144*) et xylène *o* (142,6), *p.* éth. (145,7).

212. Nitriles. — Op. s. : *chloropicrine* (*111,9*) ou *chlornitrométhane* (*122,5*) et butyronitrile (118,5).

213. Oxydes. — Op. s. : *chloropicr.* (*111,9*) et acétal (104,5), ox. É, Ā (112); *chlornitrom.* (*122,5*) et ox. B̄ (121).

214. Substances diverses. — Op. s. : *chloropicrine* (*111,9*) et séléniure É (108), Sn Cl^4 (113,85), acétaldoxime (114,5); *bromnitrométhane* (*144*∞) et pyrazoline (144).

215. Dérivés halogénés-Éthers sels entre eux.

Op. s. : dichloracét. M (143∞) et chloracét. É (143,5); dichloracét. É (157,3∞) ou bromacét. É (158,2).

216. Dérivés halogénés-Éthers sels et Dérivés halogénés-Oxydes.

Opérer sur : *chlorform. É* (*93,1*) et chlorméthylal (95); *chlorform. P* (*115,2*) et épichlorhydrine α (116,45); *chloracét. M* (*129,5*) et ox.M. tétrachloré *s.* (130), épichlorh. β (133∞); *chloracét. É* (*143,5*) et épibromh. α (139∞); *dichloracét. É* (*157,3*) ou *bromacét. É* (*158,2*) et acétal chloré (156,8); *bromisobut. É* α (*178*) et acétal dichloré (183,5).

217. Dérivés halogénés-Éthers sels et Dérivés halogénés-Phénols.

Opérer sur : *chloracét. B̄* (*170*) ou *bromisobut. É* α (*178*) et *o.* chlorph. (175,5); *chloracét. Ā* (*190,5*) et *o.* bromph. (194,5); *chlormalon. É* (*221*∞) et *p.* chlorph. — Remarque : *il est difficile de prévoir si l'az. éventuel sera de 1re ou de 2e espèce.*

218. Dérivés halogénés-Éthers sels et Dérivés nitrés.

Opérer sur : *chlorform. P* (*115,2*) et nitroéthane (114,5), nitropropane β (118,5∞); *chloracét. M* (*129,5*) et nitropropane α (131); *bromisobut. É* α (*178*) et nitrohexane 2. (176).

219. Dérivés halogénés-Éthers sels et Dérivés sulfurés.

Opérer sur : *chlorform. É* (93,1) et merc. B̄ (88), s. É (92,3); *chlorform. P* (115,2) et merc. Ā (120); *chloracét. É* (143,5) et s. all. (139); *trichloracét. É* (167,5) ou *chloracét. B̄* (170) et thiophénol (170), s. B (171); *chlormalon. É* (221) et thiophtène (221).

220. Dérivés halogénés-Éthers sels et Éthers sels (Voir *Table II*, liste 321).

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Chloracét. M (M 108,5; δ 1,254∽; *E 129,5*) (L.).

Form. Ā (δ 8943) .	123,6	*121,5	**32∽	34∽	1,002∽	1	*Ass. net.**Appr.succ.	[*1565*]
Prop. B̄ (M 130) . .	136,9	*129∽	Non dosé.			80 : 0,5∽	*Ut.16 gr.chl.Ref.>.L.	[*1566*]

Chloracét. É (M 122,5; δ 1,0∽; *E 143,5*) (L.).

Acét. Ā (δ 884). . .	138,8∽	*137∽	Non dosé.			20 : 0,5	*Ut.40 g.acét.138,6-139.	[*1567*]
But. P (δ 893; M 130)	143	*140	**47∽	49∽	940	47 : 0,8	*Assez net.**Appr.succ.	[*1568*]
Lact. M (δ 1,118). .	144,8	*140,4	**52∽	48∽	1,14(?)	50 : 1	*Net.**Approx. succ. L.	[*1569*]
Isobut. B̄ (M 144) .	147,5	*<141,7	<80	*Défaut d'isobut., ut. 4 gr. Refaire en >. Lecat.				[*1570*]
Lact. É (M 118). . .	155	*<143	Non dosé.			90 : 0,3	*Ut.2gr.lact.Ref.en>.L.	[*1571*]

Trichloracét. M (M 149,4; *E 152*) (L.).

But. P (F <—95) . .	143	Azéotropisme douteux*.	10 : 0∽	*Ut.2 g.trichl.Ref.en>.	[1572]
Lact. É (δ 1,0546) . .	155	Azéotropisme (?) de seconde espèce. Voir *Table II* [2154].			

Bromacét. É (M 167; *E 158,2*) (Lecat).

Isobut. B̄ (M 144) . .	147,5	Pas azéotropisme. Assez net.		Opération sommaire, à cause de l'effet	[1573]
Lact. É (M 118) . . .	155	152,5	Non dosé.	nocif du br. sur les yeux!	[*1574*]

Bromisobut. É α (M 195; *E 178*) (Lecat).

Malon. M (δ 1.175) .	181,5	*<176,5	>60	*Défaut de br. dont utilisé 6 gr. Refaire en >. L.	[*1575*]

Chloracét. Ā (M 164,5; δ 1,063; *E 190,5*) (L.).

Oxal. É (δ 1,103) . .	185,0	*181,5	**35∽	32∽	1,085∽	1∽	*Net.**Approx. succes.	[*1576*]

Conclusions. — Az. fréquent (10 cas constatés). Il est visible que la nature de l'éther sel a une grande influence sur les constantes et que les éthers sels halogénés se comportent avec les éthers sels à peu près comme les dérivés halogénés simples. La chute de temp. par mixtion est toujours faible, ainsi que la dilatation. Il y aurait lieu de faire des recherches complémentaires, surtout avec les éthers sels trihalogénés, qui vraisemblablement pourront donner lieu à l'az. de seconde espèce.

Opérer sur : *chlorform. M* (71,4) et acét. M (57,0), bor. M (65∽), acét. É (77,05), prop. M (79,7); *chlorform. É* (93,1) et form. P (80,8), nitrate É (87,5), carb. M (90,5), isobut. M (92,3), form. B̄ (98,3), acét. P (101,55), but. M (102,75); *chlorform. P* (115,2) et isobut. É (110,1), isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0), bor. É (119,5), but. É (119,9), silic. M (121), sulfite M (121,5), form. Ā (123,6), carb. É (126,0); *chloracét. M* (129,5) et but. É (119,9), silic. M (121), carb. É (126,0), isobut. P (134), prop. B̄ (136,9); *chloracét. É* (143,5) et prop. B̄ (136,9), orthoacét. É (142), carb. M, B̄ (143,6), nitrate Ā (147,5); *trichloracét. M* (152) et isobut. B̄ (147,5), isoval. P (155,8), but. B̄ (157); *dichloracét. É* (157,3∽) et lact. É (155), but B̄ (157), carb. É, B (160,1), oxal. M (163,3), silic. É (165); *bromacét. É* (158,2) et isoval P. (155,8), prop. Ā (160,3), oxal. M (163,3), silic. É (165), arsénite É (165,5), carb. P (168); *trichloracét. É* (167,5) ou *chloracét. B̄* (170) et prop. Ā (160,3), oxal. M (163,3), silic. É (165), carb. P (168), lact. P (171,7), oxal. M. É (173,7); *bromisobut. É α* (178) et oxal. M, É (173,7), lact. B̄ (182,15), oxal. É (185,0); *chloracét. Ā* (190,5) et lact. B̄ (182,15), oxal. É (185), sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3), fumar. É (192), succin. M (195), acét. ? (195,5), phosphate M (197,7); *bromacét. Ā* (207∽) et carb. B (208), silic. P (209), acét. benzyle (215,6); *chlormalon. É* (221∽) et succin. É (216,5).

221. Dérivés halogénés-Éthers sels et Hydrocarbures (L.).

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Chloracét. M (M 108,5; δ 1,254∽; *E 129,5*).

Toluène (θ 320,6) . .	110,7	Pas azéotropisme. Très net!				5 : 0,3	Lecat.	[1577]
Octane n. (M 114) .	125,8	*123,5	40∽	41∽	**9005	2	*Assez net. **Dilat. L.	[*1578*]

Chloracét. É (M 122,5; δ 1,00∽; *E 143,5*).

Xylène p. (F 14). .	138,2	*137,0	28∽	25∽	—	1,7	*Net. Lecat.	[*1579*]
Xylène m. (δ 881) .	139,0	*137,25	32∽	29∽	†9635	**2,0	*Tr.net. †Dil.! L. ‡25 : 1,6.	[*1580*]
φ. éth. (δ 935∽) . .	145,7	*140,2	60∽	56∽	—	2,2	*Assez net. Ut. 8 gr. φ. L.	[*1581*]
Pinène α (M 136) . .	155,8	Pas azéotropisme. Net.				80 : 1,3	Lecat.	[1582]

Bromacét. É (M 167; *E 158,2*) (Lecat).

Pinène α (M 136)	**155,8**	***152,5**	**46∽**	**41∽**	*Assez net. Opération sommaire. L.	[*1583*]
Camphène (F 58)	**158∽**	**154∽**	Opér. sommaire à cause de l'effet nocif du br. sur les yeux !			[*1584*]

Bromisobut. É. α (M 195; *E 178*) (L.).

Carvène (M 136)	**177,8**	***174**	**†55∽**	**46∽**	—	**2**	*Net. † Opér. somm. L.	[*1585*]

Conclusions. — Les 7 cas d'az. suffisent à montrer que le phénomène est fréquent. Il semble que l'introduction d'halogènes dans les éthers sels ait pour effet de diminuer l'écart dans les systèmes qu'ils forment avec les hydrocarbures, mais des mesures complémentaires devraient être prises pour vérifier cette remarque. Avec les acétates monohalogénés, le plus grand écart semble être ∇ = 8∽. La mixtion détermine une chute de temp. qui est à peu près la même, toutes choses égales d'ailleurs, qu'avec les éthers sels proprement dits [liste 296]. Dans les deux cas où la densité a été prise, il y a dilatation sensible.

Opérer sur : *chlorform. M (71,4)* et di. F̄ (58,2), hexane *n.* (68,95), M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1.3. (80,8), R. hexène (82,75); *chlorform. É (93,1)* et b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexène (82,75), isoheptane (90,3), heptane *n.* (98,45), M. R. hexane (101,8); *chl. form. P (115,2)* et M. R. hexane (101,8), di. B̄ (109), toluène (110,7), R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1.1. (120); *chloracét. M (129,5)* et R. heptane (117,5); *chlorprop. É α (147)* ou *trichloracét. M (152)* et φ. éth. (145,7), nonane *n.* (149,5), pinène α (155,8); *dichloracét. E 157,3∽)* ou *chloracét. P (161,7∽)* et nonane *n.* (149,5), pinène α (155,8), P. b. (158), di. Ā (160,25), mésitylène (164), pseudocumol (169); *trichloracét. É (167,5)* ou *chloracét. B̄ (170)* et di. Ā (160,25), mésitylène (164), pseudocumol (169), menthène (170,8), décane *n.* (173), cymène (175,3); *bromisobut. É. α (178)* et carvomenthène (174), cymène (175,3), terpinène (181); *chloracét. Ā (190,5)* et terpinolène (185), Ā. b. (193∽); *bromacét. Ā (207∽)* et dihydronaphtaline (212), tri. E. b. *s.* (216); *chlormalon. É (221∽)* et naphtaline (218,05).

222. Dérivés halogénés-Éthers sels et Nitriles.

Opérer sur : *chlorform. É (93,1)* et propion. (97,1); *— P (115,2)* et butyron. (118,5); *chloracét. M (129,5)* et cyanure B (129); *trichloracét. M (152)* et capron. (155); *chloracét. Ā (190,5)* et benzon. (191,3); *chlormalon. É (221∽)* et n. malon. (218,5).

223. Dérivés halogénés-Éthers sels et Oxydes (L.).

Anisol (M 108; δ 1,01237; θ 368,5; π 41,25; *E 153,85*).

Trichloracét. M.	**152**	**149∽**	<40	<48	Ut. 15 gr. trichl. Ref. en plus grand. Lecat.	[*1586*]
Bromacét. É	**158,2**	**152∽**	Non dosé. Opération sommaire. Refaire. L.			[*1587*]

Opérer sur : *chlorform. M (71,4)* et ox. M, B (70,5), triméth. (75,5); *chlorform. É (93,1)* et ox. P (90,7), M, Ā (90,9); *chlorform. P (115,2)* et ox. É. Ā (112); *trichloracét. É (167,5)* ou *chloracét. B (170)* et ox. M, benzyle (170,5), phénétol (171,5), ox. Ā (172,7); *bromisobut. É. α (178)* et cinéol (176,3); *chloracét. Ā (190,5)* et ox. M. isobornyle (192,2).

224. Dérivés halogénés-Éthers sels et Phénols.

Op. s. : *bromisobut. E α (178)* et phénol (181,5); *chloracét. Ā (190,5)* et *o.* crésol (190,8); *chlormalon. É (221∽)* et mésitol (219,5). — *Remarque : il est difficile de prévoir si l'az. sera de 1re ou de 2e espèce.*

225. Dérivés halogénés-Éthers sels et Substances diverses.

Opérer sur : *chlorform. M (71,4)* et thiophosgène (73); *chlorform. É (93,1)* et thioacét. M (95,5); *chloracét. M (129,5)* et pyrrol (130); *chloracét. E (143,5)* et pyrazoline (144); *chloracét. P (161,7)* et thiocarb. E (161,5); *bromisobut. E. α (178)* et collidine α (178,5); *chloracét. Ā (190,5)* et pyrazol (187), acétylphénol (193), formamide (194); *chlormalon. É (221)* et acétamide (222).

Dérivés halogénés-Oxydes et :

226. Dérivés halogénés-Phénols. — Op. s. : *acétal dichloré (183,5)* et *o.* chlorph. (175,5); *a. trichloré (197)* et *o.* bromph. (194,5); *anisol o. bromé (217,7)* et *p.* chlorph. (217).

227. Dérivés nitrés. — Op. s. : chlorméthylal (95) ou ox. E dichloré (105) et *nitrométhane (101,2)*; épichlorhydrine α (116,45) et *nitroéthane (114,5)*; ox. M. tétrachloré *s.* (130) ou épichlorhydrine β (133) et *nitropropane α (131)*.

228. Dérivés nitrés-Phénols. — Op. s. : *acétal dichloré (197)* et nitroph. *m.* (194); *acétal o. bromé (217,7)* et nitrophénol *o.* (214).

229. Dérivés sulfurés. — Op. s. : *ox. M. chloré (59,5)* et CS^2 (46,25), s. M. É (66,9); *chlorméthylal* (95) et s. E (92,3); *épichlorhydrine α (116,45)* et merc. Ā (120); *acétal dichloré (183,5)* et tétra. M. thiophène (183).

230. Dérivés halogénés-Oxydes et Éthers sels (L.).

Dosage par approximations successives. Dosage de l'halogène.

Ox. M. chloré (M 80,5; δ 1,072; F —103,5; *E 59,5*).

Form. É (δ 948)	**54,1**	***52**	**27∽**	**25∽**	****978**	**1,5**	*Assez net. **Dilatat. !	[*1588*]
Acét. É (θ 250,1)	77,05	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0,4	Lecat.	[1589]



Épichlorhydrine α (M 92,5; δ 1,203; *E 116,45*).

Isoval. M (δ 900). .	116,3	*115	45	52∽	**1,03	0,8	*Net. **Dilatation.	[1590]
But. É (δ 8995). . .	119,9	*115,7	**75	79∽	†1,115∽	0,7	*Net. **Dosé Cl. † Dil.	[1591]
Form. Ā (M 116). .	123,6	*116,2∽	Non dosé.			80 : 0,8	*Ut.16 gr. épi. Ref. >.	[1592]
Carb. É (M118; δ1,00)	126,0	Azéotropisme douteux*.				90 : 0,4	*Ut.27 gr. épi. Ref.>.	[1593]

Acétal chloré (M 139,5; δ 1,0418; *E 156,8*).

Isoval. P (δ 881). .	155,8	*154,7	43∽	44∽	**947	45 : 1	*Assez net.**Dilatation.	[1594]

Conclusions. — Des 5 cas d'az. constatés, on peut conclure que ces systèmes se comportent à peu près comme les suivants : (dérivés halogénés, éthers sels) [liste 192], (éthers sels, oxydes) [liste 278]. La nature de l'éther sel a une influence assez grande, les formiates étant les plus favorables à l'az. Dans les 4 cas où la densité a été prise, il y a dilatation sensible. La mixtion est accompagnée d'une chute de temp. assez faible.

Opérer sur : *ox. M. chloré* (59,5) et acét. M (57,0), bor. M (65∽), nitrite B̄ (66,5); *méthylal chloré* (95) et carb. M (90,5), isobut. M (92,3), form. B̄ (98,3), prop. E (99,1), acét. P (101,55); *ox. M. dichloré* (105) et prop. É (99,1), acét. P (101,55), but. M (102,75), isobut. É (110,1), nitrate P (110,5); *épichlorhydrine* α (116,45) et nitrate P (110,5), acét. B̄ (118), isosulfocyan. M (119), bor. É (119,5), but. É (119,9), silic. M (121), sulfite M (121,5); *ox. M. tétrachloré s.* (130) ou *épichlorh.* β (133) et form. Ā (123,6), carb. É (126,0), arsénite M (128,5), isobut. P (134), isoval. E (134,7), prop. B̄ (136,9), *épibromh.* α (139∽) et prop. B̄ (136,9), but. P (143); *acétal chloré* (156,8) et isobut. B̄ (147,5), lact. E (155), but. B̄ (157), prop. A (160,3), oxal. M (163,3), silic. E (165); *acétal dichl.* (183,5) et malon. M (181), lact. B̄ (182,15), oxal. É (185,0), sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3); *acétal trichl.* (197) et sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3), fumar. M (192), succin. M (195), acét. ♀ (195,5), phosphate M (197,2), malon. E (198,9), benz. M (199,55), lact. Ā (202,4), acét. benzyle (215,6).

231. Dérivés halogénés-Oxydes et Hydrocarbures. (L.).

Dosage par approximations success. ou par dosage de l'halogène.

Ox. M. chloré (M 80,5; $δ^{10}$: 1,0625; *E 59,5*).

Hexane *n.* (M 86) .	68,95	*59∽	Non dosé.			90 : 0,5	*Ut.27 gr.ox. Ref. en >.	[1595]

Épichlorhydrine α (M 92,5; δ 1,203; *E 116,45*).

Toluène (δ 8845) . (M 92; F — 94,5) (θ 320,6; π 41,6)	110,7	*108,25	**26	26	† 9485	††1,4	*Très net. **Dosé le Cl. Vérifié en décomp. l'épichl. par l'eau acidulée (distillation à reflux). †Verifié. — Grande dilatation. †† 9°/₀ : 0°6. La conc. az. varie nettement avec la pression. Lecat.	[1596]
Octane *n.* (δ 71848)	125,8	*<116	>90	>91	—	90 : 0,5	*Défaut d'épi. Ref. L	[1597]

Acétal chloré (M 139,5; δ 1,0418; *E 156,8*).

Pinène α (M 136). .	155,8	*151	**45	44∽	941	2,7	*Net. **Dosé Cl.	[1598]

Conclusions. — L'écart serait un peu plus grand que dans les systèmes (dérivés halogénés, hydrocarbures) [liste 194]. Le maximé serait de 5°∽ et l'az. ne disparaîtrait que pour Δ = 11°∽. La mixtion donne lieu à une dilatation et à une chute de temp. moyennes, comme l'écart.

Opérer sur : *ox. M chloré* (59,5) et pentaméth. (50), di. P (58,2), diallyle (60,2), M.R. pentane (72,5); *méthylal chloré* (95) et R. hexène (82,75), heptanes : iso (90,3), — *n.* (98,45), M.R. hexane (101,8); *ox. M dichl.* (105) et M.R. hexane (101,8), di B̄ (109), toluène (110,7), R. heptane (117,5); *épichlorhydrine* α (116,45), di B̄ (109), R. heptane (117,5), di M.R. hexane 1.1. (120); *ox M tétrachloré s.* (130) ou *épichlorh.* β (133) et octane *n.* (125,8), É.b. (136,15), xylènes *p.* ou *m.* (138,2; 139,0); *acétal chloré* (156,8) et nonane *n.* (149,5), P.b. (158), di Ā (160,25), mésitylène (164,0); *acétal dichloré* (183,5) et cymène (175,3), carvène (177,8), terpinolène (185); *acétal trichl.* (197) et Ā. b. (196).

232. Dérivés halogénés-Oxydes et Nitriles.

Opérer sur : *chlorméthylal* (95) et propion. (97,1); *épichlorhydrine* α (116,45) et butyron. (118,5); *acétal chloré* (156,8) et capron. (155); *phénétol m. chl.* (193) et benzonitrile (191,3).

233. Dérivés halogénés-Oxydes et Oxydes.

Acétal chloré (M 139,5; δ 1,0418; *E 156,8*).

Anisol (π 41,25). . .	153,85	Pas azéotropisme. Net.	10 : 0,1	Lecat.	[1599]

Opérer sur : *ox. M. chloré* (59,5) et ox. M, B̄ (58), E, P (65); *chlorméthylal* (95) et ox. M, Ā (90,9); *ox. M dichloré* (105) et acétal (104,5); *épichlorhydrine* α (116,45) et ox. É, Ā (112), ox. B̄ (122); *acétal dichloré* (183,5) et pinol (183,8); *acétal trichl.* (197) et ox. M, isobornyle (192,2); *anisol o. bromé* (217,7) et éther M. terpinéol (216).

234. Dérivés halogénés-Oxydes et Phénols.

Opérer sur : *acétal dichloré* (183,5) et phénol (181,5); *acétal trichl.* (197) et *p.* crésol (201,8); *anisol o. bromé* (217,7) et mésitol (219,5).



235. Dérivés halogénés-Oxydes et Autres substances.

Épichlorhydrine α (M 92,5 ; δ 1,203 ; *E 116,45*).

Sn Cl⁴ (δ 2,27825). . | 113,85 | Action chim. extrêmement violente, déjà à temp. ordin. Une goutte d'épi. tombant dans le chl. produit un fort bruissement et élève considérablement la temp. Formation d'un produit goudronneux. LECAT. **[1600]**

Pyridine (δ 1,00302) | 115,5 | Mixtion : 50 °/₀ ⟶ 0 ; 40 °/₀ ⟶ 0. Action chimique, lente à froid, mais très rapide à l'ébullition. Masse mousseuse, rougeâtre puis noirâtre. Distillat 112-114, d'un beau rouge. Formation d'eau. Au fond du ballon, résidu charbonneux ; sur la colonne de Y o u n g, dépôt *très* difficile à enlever et résistant aux dissolvants ord. Cette action pouvait être prévue. LECAT. **[1601]**

Pyrrol (δ 987∽). . . | 130,5 | Action chimique rapide. Ut. 3 gr. pyrrol. | LECAT. **[1602]**

OPÉRER SUR : *ox. M. chloré* (*59,5*) et selén. M (58,2), M. carbyl. (59,6), C N Br (61,3) ; *méthylal chloré* (*95*) et thioacét. M (95,5) ; *ox. M. dichloré* (*105*) et pipéridine (105,7) ; *épichlorhydrine* α (*116,45*) et cyanocarb. E (115,5), alcoolate chloral (116), thioacét. É (116,6), thiazol (116,8), pyrazine (117,5) (act. chim. probable dans ces cas) ; *ox. M tétrachloré* (*130*) et pyrrol (130,5) ; *acétal chloré* (*156,8*) et pentafl. Sb (155), lutidine α (155,5) ; *acétal dichl.* (*183,5*) et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184), iode (185,3), pyrazol (187) ; *acétal trichloré* (*197*) et ald. salicylique (196,7).

Dérivés halogénés-Phénols et :

236. Dérivés nitrés. — OP. S. : *o. chlorph.* (*175,5*) et nitrohexane 2. (176) ; *m. chlorph.* (*214*) ou *p.* (*217*) et nitrob. (210,85) ; *bromph. m.* (*236,5*) ou *p.* (238) et nitrotoluène *p.* (238∽).

237. Dérivés nitrés-Phénols. — OPÉRER SUR : *o. bromph.* (*194,5*) et nitroph. *m.* (194) ; *m. chlorph.* (*214*) et nitrophénol *o.* (214).

238. Dérivés sulfurés. — OPÉRER SUR : *o. chlorph.* (*175,5*) et s. $\bar{B}$ (171) ; *o. bromph.* (*194,5*) et benzylmerc. (194,5) ; *m. chlorph.* (*214*) et sulfure $\bar{A}$ (213∽).

239. Éthers-sels. — OP. S. : *o. chlorph.* (*175,5*) et ox. M, É (173,7), but. $\bar{A}$ (178,6) ; *o. bromph.* (*194,5*) et succin. M (195), acét. ∽ (195,5) ; *chlorph. m.* (*214*) ou *p.* (*217*) et benz. E (213), phosphate É (215), succin. E (216,5), fumar. E (218,5) ; *m. bromph.* (*236,5*) et benz. P (231,2). — REMARQUE : *il est difficile de prévoir si l'az. sera de 1re ou de 2e espèce.*

240. Dérivés halogénés-Phénols et Hydrocarbures (L.).

Dosage en éliminant le phénol par l'eau alcaline.

Orthochlorphénol (M 128,5 ; F 7∽ ; *E 175,5*).

Cymène (M 134) . .	175,3	*173,5	50∽	51∽	—	1,5∽	*Assez net. LECAT.	[1603]
Carvène (M 136) . .	177,8	<175*	Non dosé. Act. chim. sens.			†80 : 1∽	*Ut. 20 gr. ph. †Liq.	[1604]

Parachlorphénol (M 128,5 ; F 37 ; *E 217*).

Tri. É. b. s. (M 182).	216	*215	Non dosé.			*Assez net. LECAT.	[1605]
Naphtaline (F 80).	218,1	*215,9	**63,5	36,5	Phén. de mixtion !	*Net. **Dosage par élimination du phénol par une solution alcaline ; naphtaline dissoute dans du xylène. L.	[1606]

CONCLUSIONS. — Ces 4 cas semblent montrer que l'introduction d'halogènes dans les phénols est défavorable à l'az. avec les hydrocarbures (comme on pouvait s'y attendre).

OPÉRER SUR : *chlorphénol o.* (*175,5*) et décane (173), carvomenthène (174) ; *bromph. o.* (*194,5*) et $\bar{A}$. b. (193) ; *chlorphénol m.* (*214*) et tri. É. b. s. (216).

Dérivés halogénés-Phénols et :

241. Nitriles. — OP. S. : *o. bromph.* (*194,5*) et benzon. (191,3) ; *p. chlorph.* (*217*) et n. malon. (218,5) ; *m. bromph.* (*236,5*) et cyanure benzyle (232).

242. Oxydes. — OP. S. : *o. chlorph.* (*175,5*) et cinéol (176,3) ; *o. bromph.* (*194,5*) et ox. M, isobornyle (192,2) ; *chlorb. m.* (*214*) ou *p.* (*217*) et éther di. M. résorcine (214,5), éther M. terpinéol (216) ; *bromph. m.* (*236,5*) ou *p.* (*238*) et éther di. É résorcine (235).

243. Phénols. — OP. S. : *o. bromph.* (*194,5*) et *o.* crésol (190,8) ; *p. chlorph.* (*217*) et mésitol (219,5) ; *bromph. m.* (*236,5*) et thymol (233∽) ; *bromphénol p.* (*238*) et *p.* $\bar{E}$. ph. (237).

244. Dérivés nitrés et Dérivés sulfurés.

Nitrobenzène (*210,85*) et Sulfure de carbone (46,2). Voir : RAOULT [*466*, p. 343 ; *471*]. **[1607]**

OP. S. : *nitropropane β* (*118,5∽*) et merc. $\bar{A}$ (120) ; *nitrob.* (*210,85*) et s. $\bar{A}$ (213∽) ; *nitrotoluène o.* (*222,3*) et thionaphtène (221).

245. Dérivés nitrés et Eau.

Nitrométhane (101,2). — Hétérogénéité : 82°.	Lecat.	[1608]
Nitrobenzène (210,85). — Voir :	Naumann [*421*].	[1609]

Opérer sur : nitrométhane (101,2), nitroéthane (114,5), nitropropanes β, α (118,5∽; 131).

246. Dérivés nitrés et Éthers sels (L.).

Nitrométhane (M 61 ; δ 1,163 ; *E 101,2*).

Acét. É (θ 250,1) . .	77,05	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,2	Lecat.	[1610]
Acét. P (θ 276,2) . .	101,55	< 99.5*	> 40	> 57	—	40 : 1,3	*Défaut de *n*., ut. 8 g. Ref.	[*1611*]

Nitrob. (M 123 ; δ 1,2229 ; F 5,65 ; *E 210,85*) (Lecat).

Benz. É (M 150) . .	213	*210,75	65∽	70∽	1,1595	0,4	*Assez net. Ut. 62 gr. benz.	[*1612*]
Acét. benzyle (F –20,8)	215,6	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0,1	Ut. 10 gr. acét. L.	[1613]
Succin. É (M 174) . .	216,5	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0,2∽	Ut. 10 gr. succin.	[1614]

Nitrotoluène o. (M 137 ; F—4 ; *E 222,3*, faible décomp.) (L.).

Benz. P (M 164) . . .	231,2	Pas azéotropisme. Très net !	90 : 0,1	Lecat.	[1615]

Conclusions. — Les données sont insuffisantes. Il semble toutefois que l'az. ne soit possible que si Δ ne dépasse pas 3° ∽ pour les termes supérieurs, 4° ou 5° pour les termes inférieurs. La mixtion ne produit du reste qu'une faible chute de température.

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et form. B̄ (98,3∽), prop. E (99,1), but. M (102,75); *nitroéthane* (*114,5*) et isobut. É (110,1), isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0), but. E (119,9), silic. M (121); *nitropropane α* (*131*) et carb. E (126,0), carb. M, P (130,8), isosulfocyan. É (132), prop. B̄ (136,9); *nitro R. hexane* (*205,5*) et malon. É (198,9), benz. M (199,55), lact. Ā (202,4), carb. B (208), silic. P (209), benz. É (213); *nitrob.* (*210,85*) et carb. B (208), silic. P (209); *nitrotoluènes: o.* (*222,3*) et succin. É (216,5), carb. Ā (228,7∽); — *m.* (*231*) et benz. P (231,2).

247. Dérivés nitrés et Hydrocarbures.

Nitrométhane (M 61 ; δ 1,163 ; *E 101,2*) (Lecat).

M. R. hexane (M 98)	101,8	< 99*	Non dosé.	50 : 2∽	*Ut. 7 gr. N. Ref. en >.	[*1616*]

Nitrobenzène (M 123 ; δ 1,2229 ; F 5,65 ; *E 210,85*) (L.).

Isopentane (T.C.D. 32)	(27,95)	L'isobare a un point d'inflexion à tg. ∽ horizontale.	Kohnstamm. *al.* [*269/70*].	[1617]
Pentane *n*. (π 33) . .	(36,15)	Pas azéotropisme.	Konovalov [*272a*].	[1618]
« Amylène ».	(37∽)	Pas azéotropisme. Isotherme + (T. C. D. 20).	Konovalov [*272a*].	[1619]
Hexane *n*. (π 29,76).	(68,95)	Voir :	Kohnstamm, *al.* [*268/70*].	[1620]
Benzène (π 47,89) . . (δ 90006)	(80,2)	Voir : Raoult [*166*, p. 344]. — Mixtion : dilatation < 0,3 %; chute de temp. Baud [*Bull. Soc. ch. France* (4) 7 (1910), p. 117].		[1621]
Toluène (π 41,6). . .	(110,7)	Points d'une isotherme.	Linebarger [*318*].	[1622]
Tri. É. b. *s*. (M 182).	216	Pas azéotropisme. Net. | 95 : 0,2	Lecat.	[1623]
Naphtaline (F 80) . .	218,05	Pas azéotropisme. Très net.	Lecat.	[1624]

Nitrotoluène o. (M 137 ; *E 222,3*, sous faible décomposition).

Naphtaline (F 80) . .	218,05	Pas azéotropisme. Très net.	Lecat.	[1625]

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et heptanes : iso (90,3), — *n*. (98,15), diisobutylène (102,5), di. B̄ (109); *nitroéthane* (*114,5*) et toluène (110,7), R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1. 1. (120); *nitropropane α* (*131*) et octane *n*. (125,8); É. b. (136,15), xylènes *p*., *m*. (138,2 ; 139,0); *nitrob.* (*210,85*) et di. Ā (160,25 ; T. C. D. 29), dihydronaphtaline (212).

248. Dérivés nitrés et Nitriles.

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et propion. (97,1); *nitroéthane* (*114,5*) ou *nitropropane β* (*118,5∽*) et butyron. (118,5); *nitrob.* (*210,85*) ou *nitrotoluène o.* (*222,3*) et n. malon. (218,5); *nitrotoluène m.* (*231*) et cyanure benzyle (232).

249. Dérivés nitrés et Oxydes. (Lecat).

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Nitrométhane (M 61 ; δ 1,163 ; *E 101,2*).

Acétal (δ 850∽) . .	104,5	*95	65∽	76∽	1,010∽	3∽	*Assez net. Ut. 10,5 gr. a.	[*1626*]

Nitrobenzène (M 123 ; δ 1,2229 ; F 5,65 ; *E 210,85*).

Ox. É (M 72) . . . . | (34,6) | Les isoth. ont une inflexion (type 6, n° 40 du texte). Konovalov [*271*; *272a*; *273*,



(θ 193,8 ; π 35,6) | 277, 280/1]. Raoult [465 : 166, pp. 333, 336 ; 170]. Isoth. de 16° : Linebarger
(δ 73627) | [346ε ; 348, p. 698]. [1627]
Méthylal Ā (M 188). | 207,5 | *203,2 | 25∽ | 33∽ | 9904 | 50 : 1,7 | *Net, malgré que le méth. contenait traces trioxyméth., d'où ald. form. réduisant le nitrob. en nitrosob. (color. vert nitrite Cu). L. [1628]
Éther M. terpinéol | 216 | *208,6 | 75∽ | 80 | **1,07∽ | 0,8 | *Net. **50 % : 0,7.
(δ 9153) | N. B. — Action chim. au contact de l'air, lente à froid, très sensible à l'ébull. L. [1629]

Nitrotoluène m. (M 137 ; δ 1,9 ; F 16 ; *E 231*).

Safrol (M 162) . . . | 232 | *227 | 55∽ | 60∽ | — | 1∽ | *Assez net. Lecat. [1630]

Conclusions. — Ces 4 mélanges az. permettent de prévoir un écart maximé de 7 à 8° et ∇ = 7 à 9°, suivant le degré de volatilité. La chute de temp. provoquée par la mixtion a aussi une valeur moyenne. Quant à la variation de volume, les données sont insuffisantes.

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et ox. M, Ā (90,9), É, Ā (112) ; *nitroéthane* (*114,5*) et ox. É, Ā (112), B̄ (122) ; *nitropropanes* : *β* (*118,5∽*) ou *α* (*131*) et ox. B̄ (122), *nitro. R. hexane* (*205,5*) et ox. É, isobornyle (203,5), vératrol (205,5), méthylal Ā (207,5) ; *nitrob.* (*210,85*) et glycérinéther (209), éther di M. résorcine (214,5) ; *nitrotoluène p.* (*238∽*) et éther M. É résorcine (235).

250. Dérivés nitrés et Oxydes-Phénols.

Nitrobenzène (M 123 ; δ 1,2229 ; *E 210,85*) (Lecat).

Gayacol (F 31,5). . . | 205,1 | Pas azéotropisme. Très net. | 50 : 19,3* | *Gayacol. solide. L. [1631]
Guéthol (F 28) . . . | 216 | Pas azéotropisme. Très net. | 90 : 6* | *Guéth. solide. [1632]

Nitrotoluène o. (M 137 ; F — 4 ; *E 222,3*) (L.).

Guéthol (F 28) . . . | 216 | Pas azéotropisme. Assez net. Ut. 15 gr. guéthol. | Lecat. [1633]

Op. s. : *nitro. R. hexane* (*205,5*) et gayacol (205,1) ; *nitrotoluène p.* (*238∽*) et éther M. pyrocatéchine (241).

251. Dérivés nitrés et Phénols.

Nitrobenzène (*210,85*) et Paracrésol (201,8) ⟷ 201,5? Az. douteux. Action chim. sensible. Lecat. [1634]

Opérer sur : *nitrohexane 1.* (*180,5*) et phénol (181,5) ; *nitro. R. hexane* (*205,5*) et *p.* crésol (201,8), *o.* E ph. (207∽) ; *nitrob.* (*210,85*) et *o.* E. ph. (207∽), *m.*— (214) ; *nitrotoluènes* : *m.* (*231*) et thymol (233), *p.* (*238∽*) et *p.* B̄ ph. (237).

252. Dérivés nitrés et Substances diverses.

Opérer sur : *nitrométhane* (*101,2*) et chl. cacodyle (100) ; *nitroéthane* (*114,5*) et acétaldoxime (114,5), pyridine (115,5), cyanocarb. É (115,5) ; *nitropropane α* (*131*) et pyrrol (130,5) ; *nitrob.* (*210,85*) et propionamide (213) ; *nitrotoluène o.* (*222,3*) et acétamide (222).

Dérivés nitrés-Phénols et :

253. Dérivés sulfurés. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et benzylmerc. (194,5) ; — *o.* (*214*) et s. Ā (213∽).

254. Éthers sels. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et fumar. M (192), succin. M (195), acét. φ (195,5) ; — *o.* (*214*) et benz. É (213), phosphate É (215), succin. E (216,5).

255. Hydrocarb. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et Ā. b. (193) ; — *o.* (*214*) et dihydronapht. (212), tri. E. b. s. (216).

256. Nitriles. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et benzon. (191,3) ; — *o.* (*214*) et nitrile malon. (218,5).

257. Oxydes. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et ox. M, isobornyle (192,2) ; — *o.* (*214*) et éther di. M. résorcine (214,5).

258. Phénols. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et *o.* crésols (190,8) ; — *o.* (*214*) et *m.* É. phénol (214).

259. Substances diverses. — Op. s. : *nitroph. m.* (*194*) et acétylph. (193) ; — *o.* (*214*) et propionamide (213).

260. Dérivés sulfurés entre eux.

Opérer sur : merc. É (36,3) et s. M (37,3) ; s. M, É (66,9) et merc. P (67,5) ; thiophène (84) et merc. B̄ (88) ; thiophénol (170) et s. B̄ (171) ; thiocrésol *o.* (194) et benzylmercaptan (194,5).

261. Dérivés sulfurés et Eau.

CS^2 (46,3). Hétérog. 42,6. — Magnus [*353*], Regnault [*179* ; *192*, p. 17 ; *191*], Dronke [*126*, p. 8], Tammann [*616*], Kundt [*305*/7]. [1635]

262. Dérivés sulfurés et Éthers sels.

Dosage par approx. success. par démixtion, par saponification de l'éther sel. Règle du point-milieu.

Merc. É (M 62 ; δ 857 ; θ 228 ; F — 144,5 ; *E 36,2*) (L.).

Form. M (π 59,25). | 31,9 | *27 | 70∽ | 70∽ | — | 5 | *Assez net. Lecat. [1636]

CS² (M 76; δ 1,2928; F — 111,6; θ 273,5; *E 46,25*).

Form. M (M 60) . .	**31,9**	***24,75**	⁑**33**(vér.)	**27**	**1,071**	†**9.5**	*Très net ! **Sapon, par δ (arc),
(δ 1,0032; θ 214)	et par l'eau. † 24→7,6. Constaté nettement que la conc. varie avec la pression. L. [*1637*]						
Form. É (M 74) . .	**54,15**	***39,35**	****63**	**62,5**	†**1,1310**	**5,1**	*Très net ! **Dosé en saponifiant
(θ 235,3; π 46,83)	l'éther sel, par approx. success. et par démixtion à l'aide d'eau. † Dilatation. L. [*1638*]						
Acét. M (M 74). . .	55,5-56,5	39-40 s. 756	71	(70,5)	RYLAND [*535 8*]. Es : 45,5-46.		
(δ 95932; θ 233,7)	**57,0**	***40,15** .	**70**	**69,5**	**1,218**	**4**	*Très net. LECAT. [*1639*]
Borate M (M 104) .	**65∽**	***41,5**	**82∽**	**86∽**	**1,258**	**3**	*Assez net. LECAT. [*1640*]
Acét. É (π 38,0) . .	75,5-76,5	45,5-46,5*	92	(94)	RY.[*535 8*].*S.768. E (CS²): 45,5-46. - Cf. [*50*, p.529].		
(δ 92436; 250,1)	**77,05**	***46,1**	**97∽**	**99∽**	**1,286**	****0,6**	*Net.**50:5.Cf.TIMOF.L.[*1641*]
Form. P (δ 92868). .	80,8	Az. douteux (voisinage de la limite !)				95 : 1	Ut.10 gr.f.Ref. en >.L.[1642]
Benz. É (M 150). . .	(213)	Voir : RAOULT [*466*, pp. 333, 337, 343 ; *171*]. [1643]					

Merc. P (M 76; F<—79; *E 67,5*) (LECAT).

Form. É (δ 94802) .	**54,15**	*52∽	Non dosé.	**10 : 0,5∽**	*Ut. 5 gr. merc. Ref. >.[*1644*]

Thiophène (M 84; θ 317,3; π 47,4; *E 84*) (L.).

Acét. É (θ 250,1). .	**77,05**	<73*	>20	>21	—	**20 : 1,8**	*Défaut de th., ut. 4 gr. [*1645*]

Sulfure É (θ 284,67; F — 102; *E 92,3*) (LECAT).

Acét. É (π 38.0) . .	**77,05**	*73	∽77	Déterm. effet therm. mixt. !	*Assez net. Ut. 4 gr. s. [*1646*]

Sulfure d'allyle (M 114; F<— 78; *E 139∽*) (L.).

But. É (M 116) . . .	**119,9**	**∽117,5**	**15∽**	Dos. grossier.	**15 : 1,3**	Ut. 3 gr. s. Ref. en >. [*1647*]
Form. Ā(M116;F<-79)	**123,6**	**∽120**	**20∽**	Dos. grossier.	**20 : 2**	Ut. 4 gr. s. Ref. en >. [*1648*]

Thiophénol (M 109,8; δ 1,1; *E 170*) (L.).

But. B̄(M144;F<-95)	**157**	**155∽**	?**15∽**	Ut. 3 gr. th. Refaire en plus grand. LECAT. [*1649*]

CONCLUSIONS. — 14 cas d'az., dont 5 où entre CS², substance qui paraît être, de tous les composés sulfurés, la plus propice à l'az. Le plus grand écart constaté est 7°, mais il est probable que ce chiffre peut être dépassé. Quant à ∇, sa valeur moyenne serait de 30°∽; toutefois pour les éthers sels les plus volatils, elle atteindrait 37°. La mixtion absorbe beaucoup de chaleur (dans un cas la chute de temp. constatée est 9°5) **et produit une contraction notable.** Des expériences complémentaires seraient utiles pour compléter ces quelques indications.

OPÉRER SUR : *merc. M* (*6∽*) et nitrite E (17,5), form. M (31,9); *merc. É* (*36,2*) et nitrite E (17,5), form. E (54,1), acét. M (57,0); *s. M.* (*37,3*) et form. M (31,9), nitrite P (45), form. E (54,1), acét. M (57,0); *CS²* (*46,25*) et nitrites: E (17,5), —P (45), —B̄ (66,5); *s. M, É* (*66,9*) ou *merc. P* (*67,5*) et form. M (31,9), nitrites : P (45), —B̄ (66,5), acét. É (77,05), prop. M (79,7), form. P (80,8), carb. M (90,5); *thiophène* (*84*) ou *merc. B̄* (*88*) et acét. M (57,0), prop. M (79,7), carb. M (90,5), isobut. M (92,3), form. B̄ (98,3), prop. E (99,1), acét. P (101,55), but. M (102,75), isobut. É (110,1), isoval. M (116,3); *s. É* (*92,3*) ou *s. M, P* (*93,5∽*) et prop. M (79,7), form. P (80,8), nitrate É (87,5), carb. M (90,5), isobut. M (92,3), acét. P (101,55), but. M (102,75), isobut. É (110,1); *merc. Ā* (*120*) et prop. E (99,1), acét. P (101,55), but. M (102,75), isobut. É (110,1), isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0), bor. E (119,5∽), but. É (119,9), silic. M (121), form. Ā (123,6), acét. B (124,8), carb. E (126), isoval. E (134,7), prop. B̄ (136,9), acét. Á (138,8), but. P (143); *s. all.* (*138,7*) ou *s. P* (*141,3*) et prop. B̄ (136,9), but. P (143), lact. M (144,8), isobut. B̄ (147,5), lact. E (155), but. B̄ (157), oxal. M (163,3); *thiophénol* (*170*) ou *s. B* (*171*) et silic. E (165), carb. P (167), lact. P (171,7), oxal. M, É (173,7), but. Ā (178,6), malon. M (181), lact. B̄ (182,15), oxal. É (185,0), sulfate M (188,4); *s. M, φ* (*187,5*) ou *benzylmerc.* (*194,5*) et oxal. M (163,3), carb. P (167), lact. P (171,7), malon. M (181), lact. B̄ (182,15), oxal. É (185,0), sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3), succin. M (195), benz. M (199,55), lact. Ā (202,4); *s. Ā* (*213∽*) ou *thionaphtène* (*221*) ou *thiophtène* (*225*) et malon. É (198,9), benz. E (213), acét. benzyle (215,6), succin. É (216,5), benz. P (231,2).

263. Dérivés sulfurés et Hydrocarbures (1).

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Merc. É (M 62; δ 857; θ 228; *E 36,2*) (LECAT).

Isopentane (δ 6394) .	27,95	Pas az. Assez net. Opér. sommaire. | 10 : 0,3∽ | L. [1650]					
Isoprène (δ 7008) . .	**34,1**	Action chimique rapide déjà à la temp. ordinaire. Voir *Append.* LECAT. [1651]					
Pentane *n.*(F-130,8)	**36,15**	***32**	**50∽**	**53∽**	—	**50 : 1∽†**	*Très net. †Opér. somm.[*1652*]
Tri.M.éth.(δ 685) .	**37.15**	***32,95**	**60∽**	**51∽**	**772∽**	**60 : 1∽†**	*Très net ! † Vérifié.
(M 70: F — 134,3)	La temp. az. se constate nettement (en employant une colonne de Young à 8 sections),						

(1) Les hydrocarbures non saturés s'additionnent aisément la plupart des mercaptans. Voir l'*Appendice*.



malgré la fixation assez rapide du merc. sur le tri. M. éth. Voir l'*Appendice*. — † Opér. sommaire à cause de l'odeur insupportable du merc. LECAT. [1653]

Di.M.allène (M 68) . | 40,8 | Action chimique rapide déjà à temp. ordinaire. Voir l'*Appendice*. L. [1654]

CS² (M 76; δ 1,2927; F —111,6; θ 273,5; *E 46,25*).

Isopentane (M 72) . .	27,95	Pas azéotropisme. Assez net.				5 : 1	Ut. 5 gr. CS². LECAT.	[1655]
Pentane *n*. (π 33) .	**36,15**	***35,5**	**15∽**	**14,5∽**	**740**	†**15 : 1,7**	*Net. † 25 : 2. L.	[1656]
Tri. M. éth. (M 70) .	**37,15**	***36,5**	**17∽**	**16∽**	**786**	†**17 : 1,4**	*Net. † 25 : 1,8. LECAT.	
(δ 68499)		Mixtion : dilat. 0,21 % en mêlant 50 % « amylène ».					GUTHRIE [*205*, p. 505/6].	[1657]
Hexane *n*. (M 86) . .	68,95	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 1,4*	*16 % : 3,2. LECAT.	[1658]

B. (δ 90006) . . . . . (M 78; θ 288,5) | Voir : REGNAULT [*191*], BROWN [*50*], GUGLIELMO [*203*, *4*]. — Isoth. de 50° : LEHFELDT [*333*, p. 405]. — Pas az. : RYLAND [*535*/*8*]. Isobare. Isoth. positive : CARVETH [*73*], HAYWOOD [*217*]. — Voir enfin : ZAWIDZKI [*726*], YOUNG [*703*/*4*, p. 74] (déviation de l'isobare), MERRIMAN [*381*]. La règle des mélanges est applicable aux chaleurs spécifiques : SCHÜLLER (1869). Mixtion : à volumes égaux, dil. de 0,69 %. GUTHRIE [*205*, pp. 505/6]. Cf. TIMOFEËV.

	80,2	Pas azéotropisme. Très net!	20 : 4	LECAT.	[1659]
R. hexane (F 6,5) . .	80,75	Pas azéotropisme. Très net!	5 : 1,7	LECAT.	[1660]
Heptane *n*.	(98,45)	Chaleur de mixtion en calories :		TIMOFEËV [*625*].	[1661]
Toluène (θ 320,6) . .	(110,7)	La mixtion absorbe chaleur : LINEBARGER [*Phys. Review*, 3 (1896), p. 428],			

ROSANOV [*519*; *520*, pp. 644/5]. [1662]

« *Térébenthine ». Naphtaline. — [*Mixtion : BUSSY, *al.* [*62*, pp. 9 16]]. Voir : RAOULT [*166*, *171*]. [1663/4]

Merc. propylique (M 76; F < —79; *E 67,5*) (LECAT).

Tri. M. éth. (M 70) .	37,15	Pas azéotropisme. Net, malgré l'action chimique. Voir l'*Appendice*.					[1665]
Di. M. allène αα. . .	40,8	Action chim. rapide déjà à froid, très énergique à l'ébull. V. l'*Appendice*.					[1666]
Diallyle (M 82; F < —80)	60,2	Action chim. rapide déjà à froid, très énergique à l'ébull. V. l'*Append*.					[1667]
Hexane *n*. (M 86) .	**68,95**	**≤65***	**>55**	**>58**	—	**55 : 2∽** †	*Défaut de *m*. Ref. >.

† Mesure très sommaire à cause de l'odeur extrêmement fétide de ce mercaptan. [1668]

Thiophène (M 84; θ 317,3; π 47,4; *E 84*) (LECAT).

B. (π 47,89; F 5,43).	80,2	Pas azéotropisme. Assez net.*				10 : 0,4∽	*Ut. 4 gr. thiophène. [1669]
R. hexène (M 82). .	**82,75**	**< 82,5***	**>15**	**>15**	—	**15 : 0,5∽**	*Défaut de th. Ut. 5 gr.
(δ 809; F — 97)		Action chimique sensible. Mesurer variat. volume à la mixtion. LECAT.					[1670]

Mercaptan $\overline{B}$ (M 90; δ 859∽; F < —79; *E 88*) (LECAT).

B. (δ 90006).	80,2	Pas azéotropisme. Très net.	3 : < 0,1	LECAT.	[1671]
R. hexadiène 1.3. .	80,8	Act. chim. sensible à froid, très rapide à l'ébullition. V. *Appendice*.			[1672]
R. hexène (M 82) . .	82,75	Act. chim. rapide à l'ébull. Opérer sous pression très réduite! Il est probable			

toutefois qu'il n'y aura pas az., à moins que les courbes (*p*, *t*) se rencontrent sous une faible press. [1673]

Sulfure d'allyle (M 114; F < —79; *E 139∽*).

Xylène *m*. (M 106)	**139.0**	**137∽**	Non dosé*.	**55 : 2∽**	*Ut. 11 gr. s. a. 138,5/9,8. [1674]

Thiophénol (M 109,8; δ 1,1; *E 170*).

Pinène α (155,8). Camphène (158∽). Menthène (170,8). Act. chim. énerg., déjà à froid. Cf. l'*App*. L. [1675/7]

CONCLUSIONS. — 7 cas d'az. L'écart ne dépasse guère 3°. Comme ailleurs [liste n° **262**, etc.] le sulfure de carbone est le dérivé sulfuré qui paraît le plus apte à donner lieu au phénomène. **Quant** aux mercaptans (sulfhydrates), ils se fixent avec grande énergie sur les hydrocarbures non saturés (voir l'*Appendice*). La chute de temp. par mixtion est toujours assez faible.

OPÉRER SUR : *merc. M* (*6∽*) et butane (0,6), R. butane (11); *s. M.* (*37,3*) et isopentane (27,95), isoprene (34,1), pentane *n*. (36,15), M. É. éth. (36,4), tri. M. éth. (37,15), di. M. allene αα (40,8); *CS²* (*46,25*) et di M. allène (40,8), R. pentene (44,5), pentaméth. (50); *s. M, É* (*66,9*) et di $\overline{P}$ (58,2), diall. (60,2), hexane *n*. (68,95), M. R. pentane (72,5); *merc. P* (*67,5*) et M. R. pentane (72.5); *thiophène* (*84*) et R. hexane (80,75); *merc. $\overline{B}$* (*88*) et isoheptane (90,3); *s. E* (*92,3*) ou *s. M, P* (*93,5*) et isoheptane (90,3); *merc. $\overline{A}$* (*120*) et R. heptane (117,5), di. M. R. hexanes 1.3., 1.1., 1.4. (119∽; 120; 120,5), octane *n*. (125,8); *s. all.* (*138,7*) ou *s. P* (*141,3*) et E. b. (136,15), xylènes *p*., *o*. (138,2; 142,6), φ. acétylène (142); *thiophénol* (*170*) et pseudocumol (169), décane *n*. (173), cymène (175,3); *s. $\overline{B}$* (*171*) et pseudocumol (159), menthène (170,8), cymene (175,3); *s. M, φ* (*187,5*) et terpinolene (185); *benzylmerc.* (*194,5*) et $\overline{A}$. b. (193); *s. $\overline{A}$* (*213∽*) et dihydronaphtaline (212), tri E. b. s. (216); *thionaphtene* (*221*) ou *thiophtène* (*225*) et naphtaline (218,1).



264. Dérivés sulfurés et Nitriles.

Opérer sur : *thiophène* (*84*) et acéton. (81,6) ; *s. É* (*92,3*) et propion. (97,1) ; *merc.* $\overline{A}$ (*120*) et butyron. (113,5) ; *s. all.* (*138,7∽*) et valéron. (141,5) ; *benzylmerc.* (*194,5*) et benzonitrile (191,3) ; *thionaphtène* (*221*) et nitrile malon. (218,5).

265. Dérivés sulfurés et Oxydes.

Merc. É (M 62 ; δ 857 ; θ 228 ; F — 144,5 ; *E 36,2*) (L.).

Ox. É (M74 ; π 35,6) | **34,6** | ***31,5** | **40∽** | **44∽** | — | **35 : 2∽** | *Assez net. Lecat. [*1678*]
Méthylal (F — 104,8). | 42,3 | Az. douteux. Ut. 20 gr. merc. Refaire en plus grand. Lecat. [1679]

*C S*² (M 76 ; δ 1,2927 ; F — 111,6 ; θ 273,5 ; *E 46,2*).

Ox. É (δ 73625). . . | Points des isobares de 730 et de 760. L'éther + 10 °/o C S² bout à même temp. que l'éther pur : **Alluard** [*3/8* ; *4*, pp. 245/8]. — Voir ensuite : **Regnault** [*479/94* ; *492*, pp. 19/20], **Wüllner** [*696*]. — Isotherme de 18°88 : **Guthrie** [*205*, p. 512].
(M 74)
(θ 193,8)
(π 35,6) | Mixtion avec : | 60,6 | dilatat. : 0,29 °/o | 3,6 | B., *al.* [*60*, p. 684 ; *61* ; *62*, p. 9/16].
(F — 123,3) | A 19° : | — | 20 | dil : 0,16 °/o* | Timof. | *A vol. égaux. Guthrie [*205*, p. 505]. Cf. : Tammann [*616*], Guglielmo [*203/4*], Lehfeldt [*333*, pp. 406/7], Pettit [*438*].

	34,5	34,5-35,5*	35∽	(34∽)	Ryland [*535/8*]. — E (CS²) : 45,5-46. — *S. 768 mm.		
	34,6	**34,5**	***1**	***1**	***740**	—	Young [*703/4*]. * L. [*1680*]
Ox. M, P (δ 7471). .	**38,8**	***36,2**	**18∽**	**20∽**	**843**	—	*Net. Lecat. [*1681*]
Méthylal (F — 104,8)	**42,25**	**37,25**	**46**	**46**	***1,062**	—	Young [*703/4*]. *L.
(δ 8855 ; M 76)		Mixtion, moléc. à moléc.			Dil. : 1 °/o 22	**6,5**	Young [*712*].

Isoth. de 35°17 (par 36 p.), allure parab. ; dos. par courbe indice réfr. : Zawidzki [*726*]. — V. aussi : Hubbard (densité, pouv. réfr., chal. mixt., tv. part.) [*230*, pp. 749/51 ; *231*] ; Makoveckij [*364*]. [*1682*]

S. É (M 90 ; δ 837 ; θ 284,67 ; F — 102,5 ; *E 92,3*).

Acétal (F < — 79) . . | 104,5 | Pas azéotropisme. Assez net. | 80 : 1,5∽ | Ut. 12 gr. sulfure. L. [1683]

Conclusions. — 4 cas d'az. Le plus grand écart observé est 4°7, mais il est probable que pour $\Delta = 0$, l'écart serait de 7°5∽ ; et ce nombre devra même être majoré quelque peu pour les termes très volatils. Il semble d'autre part que $\nabla = 12°$∽. La mixtion absorbe beaucoup de chaleur, la chute de temp. atteignant jusqu'à 6°5, et produit une dilatation très notable. Des mesures complémentaires seraient utiles.

Opérer sur : *merc. M* (*6∽*) et ox. éth. (12,5) ; *merc. É* (*36,2*) et furane (31,7), ox. M, P (38,9) ; *s. M* (*37,3*) et furan (31,7), ox. É (34,6), M, P (38,9), méthylal (42,3) ; *CS²* (*46,2*) et furane (31,7) ; *s. M, É* (*66,9*) ou *merc.* P (*67,5*) et ox. M, $\overline{B}$ (58), E, P (63,9), tétraméth. (67), M, B (70,5) ; *thiophène* (*84*) et ox. pentaméth. (81,5), ox. *P* (90,7), M, $\overline{A}$ (90,9) ; *merc.* $\overline{B}$ (*88*) ou *s. É* (*92,3*) ou *s. M, P* (*93,5∽*) et ox. P (90,7), M, $\overline{A}$ (90,9) ; *merc.* $\overline{A}$ (*120*) et ox $\overline{B}$ (122) ; *thiophénol 170*) ou *s. B* (*171*) et ox. M, benzyle (170,5), éther M. crésol *o.* (171,3∽), ox. $\overline{A}$ (172,7) ; *s. M, φ* (*187,5*) et pinol (183,8), ox. E, benzyle (185∽), éther É. *p* crésol (189,2), ox. M, isobornyle (192,2) ; *benzylmerc.* (*194,5*) et ox. M, isobornyle (192,2) ; *s.* $\overline{A}$ (*213∽*) et glycérinéther (209), éther M. terpinéol (216).

266. Dérivés sulfurés et Phénols.

Sulfure de carbone (*46,25*) et Thymol (233∽). — Voir : | Raoult [*466*, *471*]. [1684]

Opérer sur : *tétra M. thiophène* (*183*) et ph. (181,5) ; *benzylmerc.* (*194,5*) et *o.* crésol (190,8) ; *s.* $\overline{A}$ (*213∽*) et *m.* É ph. (214) ; *thionaphtène* (*221*) et mésitol (219,5).

267. Dérivés sulfurés et Substances diverses.

*C S*² (46,2) + C O² (— 79,1). Isotherme positive. | Woukolov. [1685]
***S. all.* (*138,7∽*) et Acétoxime (135,8) → 134∽.** Ut. 6 gr. sulfure. Refaire en plus grand. Lecat. [*1686*]

Opérer sur : *merc. M* (*6*) et oxychl. C (8) ; *thiophène* (*84*) et tellurure M (82), formaldoxime (84) ; *merc.* $\overline{B}$ (*88*) et pyrrolidine (88), dichloracétald. (89) ; *s. É* (*92,3*) o *s. M, P* (*93,5∽*) et pyrroline (90,5), ac. dithioacét. (93), thioacét. M (95,5) ; *merc.* $\overline{A}$ (*120*) et thioacét. É (116,6), thiazol (116,8), pyrazine (117,5) ; *s. all.* (*138,7∽*) ou *s. P* (*141,3*) et tellurure É (137,5) ; *tétra. M. thiophène* (*183*) et sélénophénol (183,6), dithioac (184) ; *s. M, φ* (*187,5*) et pyrazol (187) ; *benzylmerc.* (*194,5*) et acétylph. (193) ; *s.* $\overline{A}$ (*213∽*) et propionamide (213) ; *thionaphtène* (*221*) ou *thiophtène* (*225*) et acétamide (222).

268 Eau et Éthers sels.

Form. M (M 60). . . | 31,9 | Pas az. Très net. Mixtion, 20 °/o d'eau (Hé) : 1°6 ; 92,5 °/o : 3°4. Lecat. [1687]
Form. É (π 46,83). . | 54,1 | Pas azéotropisme. Net. | 20 : 1 | Lecat. [1688]
Acét. M (π 46,29). . | 57,0 | Hé 56,85-57,5. L'isoth. s'écarte de ce qu'exige la loi de Regnault-Duhem.
(δ 95932) | 31 points d'une isobare, 8 d'une isoth. (type 11, n° **40** texte). | Marshall [*387*, p. 1382/8] [1689]
Acét. É (π 38,0) . . | S. 760 : | 70,45 | 8,6 eau | (25,7) | Wade [*674/5*].



(F — 83,4)
(δ 92436)
(θ 250,1)

Pour 20 pressions (de 25 à 1500 mm.), temp. et conc. az.; dosage par point-milieu (1 à 5 essais pour chaque mélange). MERRIMAN [403, p. 1793]. Par ex. :

	S. 760 :	70,38	8,47	(25)	Courbes de la temp. az., de la conc. az. de l'eau.		
	S. 100 :	23	4,7	(19)	[p. 1798], en fonct. de la press. Isoth. part. [p. 1799].		
	S.1500 :	90,3	10	(34,2)	Loi de Regnault-Duhem en défaut [p. 1799].		
	77,05	*70,4	8,2	24	— | 0,7 ∽	*Très net ! LECAT.	[1690]
But. M (M 102) . . .	102,75	*84 ∽. Hé				*En petit. LECAT.	[1691]
Isobut. É (π 30,13) .	110,1	*86 Hé				*Assez net. LECAT.	[1692]
But. É (π 30,24). . .	119,9	*88 Hé	∽ 30 eau	73 ∽		*Très net. LECAT.	[1693]
Prop. P (M 116). . .	(122,2)	Hé					[1694]
But. B (δ 888). . . .	(165,7)	Hé				PIERRE, al. [447, 449, 451]	[1695]
Isoval. Ā*	(191,5 ∽)	Hé	*« Valérate d'amyle ».				[1696]
Benz. É (F —34,2). .	(213)	Hé				NAUMANN [121].	[1697]

269. Eau et Hydrocarbures.

Éthane (π 48,86) . .	(—93)	Isotherme :				KUENEN, al. [303].	[1698]
Hexane n (π 29,76) .	68,95	Hé 61,55				YOUNG (1902).	[1699]
Benzène (π 47,9) . .	(80,2)	Voir déjà : REGNAULT [479; 492, p. 18; 494], DRONKE [126, p. 8], NAUMANN [419].					
(θ 288,5)	(80,2)	69,25 Hé	8,83	29,6	Y. [703]. Déviation de l'isob. : Y. [704, p. 74]		[1700]
R. hexane (M 84) . .	80,75	*68,95 Hé	9	32 ∽		*Très net. LECAT.	[1701]
R. hexadiène 1.3.. .	80,8	*68,9 Hé	9	31 ∽		*Très net. LECAT.	[1702]
R. hexène (M 82) . .	82,75	*70,8 Hé	10	33,5 ∽		*Très net. LECAT.	[1703]
Toluène (δ 8845). . .	110,7	*84,1 Hé	*19,6	**44,4	*GOL. [195]. **Y. [703/4, p. 74]. V. : NAU. [419].		[1704]
Xylène m. (M 106). .	(139) ′	Voir :				NAUMANN [419].	[1705]

« Térébenthine » (156 ∽). V. : MAGNUS [353/4; 358], NAUMANN [419].— Naphtaline (218,1). V. : N. [419]. [1706/7]

270. Eau et Nitriles.

Formonitrile (26). Tv. pour 7 conc. à 13°25 : BUSSY et B. [61a, p. 245; cf. C. R. 59 (1864), pp. 785/6]. [1707a]

Op. s. : acéton. (81,6), propion. (97,1) [T.C.D. 112,5], succinonitrile [T.C.D. 55,4].

271. Eau et Oxydes.

Ox. É (δ 73625). . . (M 74; F—123,3) (θ 193,8; π 35,6) Le mélange à 50 % aurait la tv. de l'éther pur : REGNAULT [494, p. 724; etc.]— Le E de l'éther ne varierait pas par l'addition d'un peu d'eau : MARCHIS [369].—Écart az. : 0°327, par 1,326 % d'eau : LINEBARGER [346; 347, p. 500]. — Conc. az. : 1,33 : BÖDTKER [Z. ph. Ch. 22 (1897), p. 511]. — Recherches théoriques relatives à la constatation de Regnault; expression analytique de la chaleur de mixtion : DUHEM [136, pp. 28/35]. Cf. [136, pp. 16/35; 138, pp. 92/100; 142, pp. 204/11] et texte n° 22 (loi de Regnault). — Points des isoth. de 17° et de 20° : JACOBSEN [237]. — Qu'il y ait 3 ou 2 phases, les tv. diffèrent de celles de l'éther pur: ZAWIDZKI [728, p. 23; 730].

34,6	—	Eau	0,222	Isoth. type 11 (n° 40, texte). Loi de Regnault. MARSHALL [387/90; 387, pp. 1362, 1384/5].
34,5	34,15	1,3	(5)	WADE, al. [677]. — Cf. DRAPER [Ch. News 35

(1877), p. 87], KONOVÁLOV [272, p. 223; 273], KORTEWEG [284a], GUTHRIE [205, pp. 501/2] (mixtion), BECKMANN [122, p. 134], SCHUNCKE [Z. ph. Ch. 14 (1894), p. 332], KUENEN [297, p. 642; 300, pp. 172/3], K., al. [301, pp. 180/1, 190; 303, p. 352] (écart az. 0°36), KLOBBIE [Z. ph. Ch. 24 (1897), p. 619], MEERBURG [396a, pp. 52/8], SCHEFFER [556], MERRIMAN [403, p. 1800] (loi de Regnault en défaut). — N. B. : A temp. ordinaire, une couche renferme 10 % d'éther, l'autre 97 % ∽. [1708]

Ox. M, P (δ 7471) .	38,9	*38,7 ∽	2 ∽	8 ∽	Phénom. mixtion?	*Assez net. Ref en gr. L.	[1709]
Méthylal (M 76) . .	42,25	Pas az. Net. Tête homogène.			17 : —1,1	LECAT.	[1710]
Acétal (M 118). . .	104,5	<97*	<30	<74	Phénom. de mixt. ?	*Défaut d'ac. Ref. L.	[1711]
Éther méth.-glycol .	Mélange azéotropique sous pression quelconque :					GADASKIN, al. [174].	[1712]
Éther éth.-glycol .	(123,5)	?	—	43,5	Phénom. de mixt. ?	L'addition d'une substance	
	non volatile ne change pas les const. az.					MAKOVECKIJ [363/4].	[1713]
Formal di P.	*129	(Hé.) 79-80	« Hydrate à 1 H^2O ». *Mieux 118,5 (L.)			TRILLAT, al. [629].	[1714]
Éther di P. n.	136	(Hé.) 90	« Hydrate à 1 H^2O »			TRILLAT, al. [629].	[1715]
Éther di B.	164	96	« Hydrate à 1 H^2O »			TRILLAT, al. [629].	[1716]
Éther di Ā.	207,3	98 ∽	« Hydrate à 1 H^2O »			TRILLAT, al. [629].	
(c. à d. Méthylal Ā)	207,5	*98,3 Hé	Action chimique lente.		0	*Net. LECAT.	[1717]

REMARQUE. — La formation d'hydrates dans ces différents cas est invraisemblable. L. [Cf. texte, n° 28].

272. Eau et Phénols.

Phénol (*181,5*) [T. C. D. 68]. — L'isobare de condensation est extérieure au domaine de démixtion : Van der Lee [*636*; *637*, p. 628]. — Isoth. de 90°, 75°, 50° : Lehfeldt [*335*, pp. 290/3]. — A 56°3 il y a 5,5 % de phénol ; à 75° : 7,2 % ; à 90° : 8,29 % : Schreinemakers [*564*, p. 462 ; *570* ; *584*, pp. 348/61 ; *586*, p. 2]. — Au-dessous de la T. C. D., l'isoth. est du type **11** du n° **40** du texte ; au-dessus, du type 9.

Voir aussi : Meerburg [*396a*, p. 93 et s.], Kessing [*250*], Homfray [*227/8*], Šukarev [*615*, pp. 98/102] (isotherme et tension de vapeur au voisinage de la T. C. D.), van der Waals, *al.* [*673*], Smits (Andreas) et Maarse (J.) (en 1911). [1718]

Opérer sur : crésols : *o.* (190,8), *p.* (201,8), *m.* (202,8∽), mésitol (219,5), thymol (233∽).

273. Eau et Substances diverses.

Hydrogène sulfuré .	(—63,5)	Hé. Isobare négative. Schönfeld [*559*], Scheffer [*557*].	[1719]
Ammoniac . . . . . (θ 132,3 ; π 109,6)	(—33,5)	Pas az. : Roscoe, *al.* [*530/2*]. Voir aussi : Wanklijn [*684/6*], Raoult [*464*] — Isoth. totale a inflexion : Konoválov [*271*, *273*, *279*] (isobare —). Az. suivant : Mallet [*367*], Rayleigh [*474*, p. 533], Perman [*434/6*], Mollier [*416/8*].	[1720]
Anhydr. carbon. . .	(—79,1)	Hé ! Isoth. positive : Khanikov, *al.* [*251*], Kuenen, *al.* [*303*].	[1721]
Anhydr. sulfureux . (θ 157,2 ; π 78,0)	(—10)	Hé. Isobare nég. Schönfeld [*559*], Roscoe [*l. c.*], van der Waals [*655* ; *657*, p. 19], Kuenen [*297*, p. 642], B. Roozeboom [*499*], Marshall [*387*].	[1722]
Chlore (θ 146,0). . .	(—37,6)	Hé ! Isobare négative : Schönfeld [*559*].	[1723]

Pyridine (M 79) . . .	115	92,5	† 41 eau	(74,5)	1,022	—	Goldschmidt, *al.* [*194*].

(θ 344,2) (F—42,0) (δ 1,00302) † « 1 mol. pyridine pour 3 d'eau » Il y a combin. instable, qui se défait en gr. partie (≥ 96 %) à l'état de vapeur. — Isoth. (15 points) de 80°05. Dosage par courbe indice réfr. L'équ. Duhem-Margules se vérifie. Les isoth. part. ont une inflexion. Zawidzki [*726*]. — Konoválov [*271/2* ; *279* ; *280*]. — Viscosité : Faust [*163*].

| 115-115,5 | *94 | *1 moléc. p. p^r 3,3 d'eau | ** | *** | *Baud [*22a*, p. 1032].

Il y a dissociation partielle de l'hydrate formé. — **La contraction varie entre 0,5 et 0,9 % : B. [*B. S. ch. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117]. — ***Chaleur mixtion : B. [*C. R.* 148 (1909), p. 97], erreur corrigée : [*22a*, pp. 1028/9]. — Cf. courbe de congélation [pp. 1023/6], d'indice de réfr. [pp. 1026/8].

	115,5	***92,6**	**43**	**77∽**	**1,0235**	—	*Très net. Lecat. [*1726*]
Collidine γ	(170,5)	Voir :					Lattey [*323/4*]. [1727]
Nicotine.	(241,5)	Isoth. de 59°6. Pas az. [*N. B.* : *T. C. D.* 61,3 et 208].					Šukarev [*615*, pp. 98/102]. [1728]

274. Éthers sels entre eux.

Form. É .	Acét. M .	54,1	57,0	Pas azéotropisme.*		50 : 0,1	*Très net. L.	[1729]
—	Benz. É. .	—	213	Tension de vapeur. Konoválov [*277/8* ; *281/2*].				[1730]

Acét. M (57) et Acét. É (77,05), Acét. P (101,55). Écart entre isobare et corde. Young [*704*, p. 71]. [1731/2]

Bor. M . .	Nitrite B̄ .	65∽	66,5	Az. dout. Ut. 15 g. bor. Ref. >.		90 : 0,2∽	L.	[1734]
Acét. É . .	Prop. M .	77,05	79,7	Pas azéotropisme. Net.		90 : 0,1	L.	[1735]
(M 88) (δ 9244)	Prop. É .	—	99,1	Isoth. ∽ rectiligne. Mixtion moléc. à moléc., dilat. 0,015 % ; refroid. 0°02. Y. *al.* [*712* ; *719*, p. 47]. Écart entre isobare et corde : Y. [*704*, p. 71].				[1736]
(θ 250)	Acét. P. .	—	101,55	Écart entre isobare et corde : Young [*704*, p. 71].				[1737]
(π 38,0)	But. É . .	—	119,9	Isobare. Pas azéotropisme.		—	Holley [*222*].	[1738]
Prop. É .	Acét. P. .	99,1	101,55	Pas azéotropisme. Net.		50 : 0.2∽	Lecat.	[1739]
Acét. P. .	But. M . .	101,55	102,75	Pas azéotropisme. Assez net.		50 : 0.2∽	Lecat.	[1740]
Isobut. É	**Nitrate P**	**110.1**	**110,5**	***109,7∽**	Non dosé.	**50 : 0.7∽**	*Ut. 8 g. n. P. Ref. L.	[*1741*]
Bor. É . .	**But. É . .**	**119,5∽**	**119,9**	***119∽**	Non dosé.	**50 : 0,5∽**	*Ut. 10 gr. bor. L.	[*1742*]
But. É . .	Acét. Ā .	«120,6»	«137,5»	Pas azéotropisme.		—	Holley [*222*, p. 457]	[1743]
Form. Ā .	Carb. É .	123,6	126,0	Azéotrop. douteux. Ut. 35 gr. form. 123,5—124. Ref. !			Lecat.	[1744]
But. P . .	Lact. M .	143	144,8	Pas azéotropisme. Assez net.		95 : 0,2∽	Lecat.	[1745]
Lact É .	**Isoval. P**	**155**	**155,8**	***154,7∽**	Non dosé.	**90 : 0.2**	*Ut. 10 g. lact. L.	[*1746*]
Oxal. M .	**Silic. É .**	**163,3**	**165**	**162,5**	Assez net. Non dosé. Ut. 37 gr. sil. 164,5-165,5.		Lecat.	[*1747*]
Oxal É . .	Sulfate M	185,0	18	Pas az. Lente action chimique.		90 : 0,2	Lecat.	[1748]
Succin. M	**Acét. φ .**	**195**	**195,5**	**194.5**	Assez net. Non dosé. Ut. 10 gr. succ.	**50 : 0.7∽**	Lecat.	[*1749*]
Malon. É	**Benz. M .**	**198,9**	**199,55**	**198.7**	Assez net. N[illegible]osé. Ut. 15 gr. mal.	**90 : 0,2∽**	Lecat.	[*1750*]
Benz. M .	Lact. Ā .	199,55	202,4	Pas azéot[illegible]isme. Net.		95 : 0,2∽	L.	[1751]

Conclusions. — Si l'on met à part les cas douteux, il y a 6 cas d'az. Or, dans tous les systèmes choisis,

Δ est voisin de zéro. Le phénomène est donc rare entre éthers sels et serait moins fréquent encore qu'entre hydrocarbures, par exemple. L'écart est donc toujours petit et la mixtion ne provoque qu'une chute de température très faible.

Opérer sur : nitrate É (87,5) et acét. F̄ (90∽); **orthoform. M** (101,5) et acét. **P** (101,55); carb. **M, É** (109,2∽) et isobut. É (110,1); **croton. M.** α (110,7) et **silic. M** (121); **silic. M** (121) et **sulfite M** (121,5); sulfite **M** (121,5) et prop. P (122,2); form. Ā (123,6) et acét. B (124,8); acét. B (124,8) et carb. É (126,0); carb. É (126,0) et arsénite M (128,5); **sulfocyan.** É (142) et **orthoacét.** É (142); but. P (143) et **carb. M,** B̄ (143,6); isoval. P (155,8) et but. B̄ (157); orthocarb. É (158,5) et carb. É, B̄ (160,1); carb. É, B̄ (160,1) et prop. Ā (160,3); silic. E (165) et arsénite É (165,5); succin. E (216,5) et fumar. E (218,5).

275. Éthers sels et Éthers sels-Phénols.

Opérer sur : *salicylates* : *M* (222,3) et succin. É (216,5), fumar. É (218,5); *É* (232) et carb. Ā (228,7∽), benz. P (231,2), benz. B̄ (242,15). — **Remarque :** *s'il y a az., il sera très probablement de seconde espèce.*

276. Éthers sels et Hydrocarbures.

En général, nos dosages ont été faits en saponifiant l'éther sel. Quelquefois par approx. success. ou par démixtion à l'aide d'eau. Règle du point-milieu.

Form. M (M 60; ϑ 1,00319; θ 214; π 59,25; *E 31,9*) (L.).

Isopentane (π 32,9)	**27,95**	***17,05**	**◆ 47**	**51,5**	**7835**	**12,0	*Très net ! **40 % : 10°9	[1752]
Isoprène (M 68) . .	**34,1**	***22,5**	****50∽**	**53∽**	**815∽**	**50 : 9,3**	*Assez net. **Ut. 9 gr. i.	[1753]
Pentane *n* (M 72) .	**36,15**	***21,8**	**53**	**57,5∽**	**801**	****9,5**	*Net. **43 % : 8°7.	[1754]
Tri. M. éth. (M 70).	**37,15**	***24,3**	**◆ 54**	**57,8∽**	**815**	****8,9**	*Très net. **62 % : 8°1.	
(ϑ 68500)	Le mélange az. s'obtient aisém. pur à partir de tri. M. éth. 36 - 38° (« amylène »).							[1755]
Di. M. allène α α .	**40,8**	***26,5**	****68∽**	**70∽**	—	**7**	*Assez net. **Ut. 10 g. d.	[1756]
Diallyle (M 82) . . .	60,2	Pas azéotropisme. Net.				97 : 0,8∽	Lecat.	[1757]

◆ Saponif. en tube scellé. Le dosage par l'eau est pénible et peu exact. Conc. varie avec pression.

Form. É (M 74; ϑ 94802; θ 235,3; π 46,83; F — 80,5; *E 54,15*).

Isopentane (π 32,9) .	27,95	Pas azéotropisme. Assez net.				5 : 1,5	Lecat.	[1758]
Tri. M. éth. (M 70). .	37,15	Pas azéotropisme. Assez net*.				5 : 1,3	*Ut. 30 gr. t. 37-37,5. L.	[1759]
Diallyle (θ 234,4) .	**60,2**	***47,7**	****60∽**	**62∽**	**831**	**7∽**	*Assez net. **8 gr. di. L.	[1760]
Hexane *n* (π 29,76)	**68,95**	***53,95 ?**	Non dosé.			**90 : 2∽**	*Ut. 30 g. fo. 54/,2. Ref. L.	[1761]
B. (M 78; π 47,89). .	80,2	Pas azéotropisme. Net.				85 : 1,3∽	Lecat.	[1762]
Pseudocumol.	169	Étude de la tension de vapeur.				Konoválov [*277/8*; *281/2*].		[1763]

Acét. M (M 74; ϑ 95932; θ 233,7; π 46,29; F — 98; *E 57,0*).

Hexane *n*. (M 86) . .	68,95	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0,5	Lecat.	[1764]
B. (θ 288,5; π 47,89)	80,2	Pas azéotropisme. Lehfeldt [*333*, pp. 410/1], Ryland [*535/8*].						[1765]

Borate M (M 106,2; ϑ 940; *E 65∽*). (Lecat).

Hexane *n*. (π 29,76) .	**68,95**	***59∽**	Non dosé.		**813**	**60 : 3∽**	*Ut. 12 gr. b. Ref. >.	[1766]

Acét. É (M 88; ϑ 92436; θ 250,1; π 38,0; F — 83,4; *E 77,05*).

Hexane *n*. (ϑ 6771) .	68,95	Azéotropisme douteux*.				10 : 0,4	*Ut. 45 g. h. 68,9-69. L.	[1767]
Benzène (M 78) . .		Pas az. : Ryland [*535/8*], bien que les isoth. partielles se rencontrent : Ebersole						
(π 47,89)		[*156*]. — Az. suivant Lehfeldt [*333*, p. 409/11; *334*; *338*a]. Chal. mixt. : Timofeëv.						
(θ 288,5)	**80,2**	***76,95∽**	**94 ?**	**93 ?**	—	***95 : 0,1**	*Ut. 100 g. 77,0-77,1. Ref. L.	[1768]
R. hexane (M 84). .	**80,75**	***72,8**	****54**	**52,8∽**	**855**	**●3**	*Assez net. Ut. cyclohexane	
(ϑ 79675)	dont *E* 89,5-81. **Dosé par l'eau. ● 80 % : 1°5; 60 % : 2°8. Lecat.							[1769]
R. hexadiène 1. 3. .	**80,8**	***73,5∽**	Non dosé.			**55 : 3∽**	*Ut. 7 g. diène. Ref. >. L.	[1770]
R. hexène (ϑ 809). .	**82,75**	***75,5**	**<85**	**<84**	**895**	**85 : 1,2**	*Assez net. Lecat.	[1771]
Heptane *n*.	(98,45)	Chaleur de mixtion en calories.					Timofeëv [*625*].	[1772]

Prop. M (M 88; ϑ 9387; θ 257,4; π 39,52; F — 85; *E 79,7*) (L.).

Hexane *n* (π 29,76) .	68,95	Pas azéotropisme. Assez net.				10 : 0,5	Lecat.	[1773]
B. (π 47,89; θ 288,5).	**80,2**	***77,5∽**	**53∽**	**50∽**	**917∽**	**0,8**	*Ut. 15 g. p. Ref. >. L.	[1774]
R. hexane (M 84) .	**80,75**	***74**	**55∽**	**54∽**	**863∽**	**3,5**	*Assez net. Lecat.	[1775]
R. hexène (ϑ 809) .	**82,75**	*75,5∽	Non dosé.		**890∽**	—	*Ut. 9 g. cy. Ref. >. L.	[1776]

Form. P (M 88; δ 92868; θ 265; π 40,06; F—90∽; *E 80,8*) (L.).

Hexane *n.* (M 86)	**68,95**	*<67	**25∽**	**25∽**	**722**	**3∽**	*Ut. 25 gr. h. 68,5-69,3.	[1777]
B. (θ 288,5; π 47,89)	**80,2**	***72**	**48**	**45**	**912**	**3,5**	*Assez net. Lecat.	[1778]

Carbonate M (M 90; δ 1,080; F 0,5; *E 90,5*) (Lecat).

B. (δ 90006; π 47,9)	**80,2**	***77,5**	**26**	**23,3∽**	**936**	**2,5**	*Assez net. Lecat.	[1779]
R. hexane (θ 280)	**80,75**	**75∽**	Non dosé. Ut. 15 gr. cyclohexane. Refaire en >. Lecat.					[1780]
Heptane *n.* (M 100)	**98,45**	***85,5∽**	**70∽**	**79,5∽**	—	**70 : 2,8**	*Ut. 21 gr. carb. Ref.	[1781]

Form. B̄ (M 102; δ 905; θ 278,2; π 38,29; F—100; *E 98,3*) (Lecat).

Heptane *n.* (M 100)	**98,45**	***90**	**49**	**49∽**	**784**	**4,5**	*Assez net. L.	[1783]
M.R. hexane (δ 778)	**101,8**	***91**	**58∽**	**57∽**	**842**	**4**	*Assez net. L.	[1784]

Prop. É (M 102; δ 91245; θ 272,9; π 33,16; *E 99,1*) (L.).

Heptane *n.* (π 26,86)	**98,45**	***95∽**	Non dosé.			**50 : 0,3∽**	*Ut. 12 gr. pr. Ref. en >.	[1785]

Acét. P (M 102; θ 276,2; π 33,16; *E 101,55*) (Lecat).

Heptane *n.* (M 100)	**98,45**	**< 96,5***	Non dosé.			**35 : 1**	*Ut. 20 gr. h. 98-99,5. Ref.	[1786]
Toluène (δ 8845)	110,7	Pas azéotropisme. Assez net.				95 : 0.1	Lecat.	[1787]

But. M (M 102; δ 92006; θ 281,25; π 34,2; F <—95; *E 102,75*) (L.).

Heptane *n.* (M 100)	**98,45**	***97∽**	Non dosé.		**744∽**	**20 : —0,2∽**	*Ut. 30 gr. h. 98-99,5. Ref.	[1788]
Toluène (θ 320,6)	110,7	Pas azéotropisme. Net.				95 : 0∽†	†70 % : —0°5∽. L.	[1789]

Isobut. É (M 116; δ 8906; θ 280,4; π 30,13; *E 110,1*) (Lecat).

Toluène (θ 320,6)	**110,7**	***<108**	**>50**	**>44,3**	**888∽**	**50 : 0,5**	*Ut. 23 g. isob. Ref. en >.	[1790]

Acét. B̄ (M 116; θ 288,3; π 31,40; F—98,85; *E 118,0*).

Toluène (π 41,6)	**110,7**	110,6?	Azéotropisme douteux*.			5 : 0,1∽	*Ut. 5 gr. acét. Ref. >. L.	[1791]

But. É (M 116; θ 292,8; π 30,24; *E 119,9*) (Lecat).

Toluène (π 41,6)	110,7	Pas azéotropisme. Très net!				10 : —0,2*	*30 % : —0,6.	[1792]
Octane *n.* (θ 296,2)	125,8	Pas azéotropisme. Peu net.				95 : —0∽*	*Ut. 2 gr. oct. Ref. >.	[1793]

Form. Ā (M 116; δ 894; θ 304,6; F <—79; *E 123,6*) (L.).

Toluène (π 41,6)	**110,7**	Pas azéotropisme. Assez net.				5 : 0,3	Lecat.	[1794]
Octane *n.* (F—56,5)	**125,8**	**<116,5***	**55∽**	**53∽**	**806∽**	**55 : 1,8**	*Ut. 8 gr. oct. Ref. >.	[1795]
É. b. (M 106; π 38,1)	136,15	Azéotropisme douteux.				96 : 0,2	Ut. 32 gr. fo. Ref. >.	[1796]

Carb. É (M 118; δ 1,000; *E 126,0*) (Lecat).

Toluène (θ 320,6)	110,7	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0,5	Lecat.	[1797]
É.b. (δ 88315; F-93,2)	**136,15**	***124∽**	**77∽**	**75∽**	**965**	**75 : 2**	*Ut. 25 gr. carb. Ref. >.	[1798]
Xylène *m.* (δ 881)	139,0	125,9?	Azéotropisme douteux. Ut. 24 gr. carb. et 1 gr. xylène. Ref. >.					[1799]

Prop. B̄ (M 130; δ 8876∽; θ 318,7; F—85∽; *E 136,9*).

É. b. (M 106; π 38,1)	**136,15**	***133**	**48**	**43**	**885**	**1**	*Assez net. Lecat.	[1800]
Xylène *m.* (δ 881)	**139,0**	***134,5**	Non dosé. Étudier phén. de mixtion!				*Assez net. L.	[1801]

Acét. Ā (M 130; δ 881; F <—79; *E 138,8*) (Lecat).

Xylène *m.* (π 35)	**139,0**	***136**	****50**	**45**	**8805**	**1,2**	*Net. **Par saponif.	[1802]

But. P (M 130; δ 893; θ 326,6; F < — 95 L; *E 143*) (L.).

Xylène *m.* (θ 344,4)	**139,0**	***138,7**	Non dosé.			**15 : -0,3∽**	*Peu net. Ut. 20 g. but. Ref.	[1803]
Pinène α (M 136)	155,8	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0∽	Lecat.	[1804]

Lact. M (M 104; δ 1,118; *E 144,8*) (Lecat).

Xylène *m.* (δ 881)	**139,0**	***134**	****30**	**30,5∽**	**9355**	**1,8**	*Net. **Par saponif.	[1805]
φ éth. (M 104; δ 935)	**145,7**	***137∽**	Non dosé.		**1,010∽**	**50 : 2,5**	*Ut. 7 gr. φ. Ref. >.	[1806]
Pinène α (M 136)	**155,8**	**<144,2***	**>90**	**>92**	—	**90 : 0,8**	*Ut. 20 g. lact. Ref. >.	[1807]

Caproate M (*149,6*) et xylène *m.* (139,0). Pas azéotropisme. Net. Lecat. [1807a]

11



Lactate É (M 118; δ 1,0546; *E 155*) (Lecat).

Pinène α (δ 875∽)	155,8	*147	**51	54∽	952	3	*Net. **Par saponific.	[1808]
Camphène (M 136)	158∽	*149∽	**65∽	69∽			*Assez net. **Ut. 12 gr. camphène. Ref. >.	[1809]

Prop. Ā (M 144; δ 885; *E 160,3*) (Lecat).

Pinène α (M 136)	155,8	*154	25∽	24∽	877∽	0,8	*Assez net.	[1810]
Camphène (M 136)	158∽	*155,5∽	<50	< 48,5	Phén. de mixtion ?		*Ut. 15 gr. c. 157/60.	[1811]
Di.Ā (M 142; F −52,5)	160,25	*157	**49∽	48∽	813∽	0,6	*Assez net. **Ut. 12 gr. d.	[1812]

Oxalate M (M 118; F 54; *E 163,3*) (L.).

φ éth. (M 104)	145,7	<142,5*	12∽	11∽	—	12 : 2	*Ut. 20 gr. φ. Ref. en >.	[1813]
Pinène α (M 136)	155,8	*144,1	**39	37,5	—	† 2	*Très net ! **Par saponification de l'oxal. (5 h. à 70°; KOH à 10 °/o). Conc. varie avec pression. † Dissolution lente et incomplète; ce chiffre n'a donc guère de signification. Dans le mélange az., homogène à l'ébullition, l'oxal. cristallise à 45°7 et fond à 54°; mais il y a hé. bien au dessus (jusque vers 130?). Tracer courbe saturation ! Lecat.	[1814]
Camphène (F 58)	158∽	145∽	40∽	43,5∽			Ut. 27 gr. c. 157-160. Refaire. Lecat.	[1815]
Pinène β (M 136). (δ 888∽)	163,8	*147,1	**51	44	—	† 0,5	*Assez net. Ut. 30 gr. pinène β 163,5-164. **Dosé par saponif. † Même remarque que pour l'α pinène. Lecat.	[1816]
Mésitylène (M 120) (θ 367,7; π 33,2) (δ 884∽)	164,0	*154,8	**49,8	50,2	—	† 3∽	*Très net ! **Par saponif.; vérifié. † Même remarque que pour les pinènes. — Le résidu de distillation se colore brusquement en une splendide teinte grenat. [cf. le cas mésitylène-phénol]. L.	[1817]
Pseudocumol	169	*157∽	65∽	65,5∽	—	2∽	*Ut. 17 gr. ps. 169-170.	[1818]
Cymène (π 28,6)	175,3	*161∽	80∽	82∽	—	—	*Ut. 13 gr. cy. 175,6. Ref.	[1819]
Carvène (δ 8585). (M 136; F —76,7)	177,8	*156,7	**75∽	78∽	—	† 2∽	*Net. **Par saponification. — † Dissolution lente. — *N.B.* Le mélange az. est hé. à temp. ordin. (une partie étant solide) et ne devient homogène que vers 100°∽. Lecat.	[1820]

Silicate É (M 208,6; F —36,5; *E 165*) (Lecat).

Pinène α (δ 875∽)	155,8	<149*	<35	<27	—	35 : 3	*Ut. 7 gr. sil. Ref. >.	[1821]
Camphène (M 136)	158∽	*150∽	37∽	30∽			*Ut. 7 gr. silicate. Refaire en >. L.	[1822]

Isovalérate B̄ (M 158; δ 8736; F < —79 L.; *E 168,7*) (L.).

Mésitylène (M 120)	164,0	*163	Non dosé. Ut. 15 gr. m. 163,8-164,5			20 : 0,5	*Assez net. L.	[1823]
Pseudocumol	169	<166,5*	51∽	54,5∽	883∽	50 : 1	*Ut. 17 gr. ps. 169/70.	[1824]

Lactate P (M 132; δ 1,0233; *E 171,7*) (L.)

Mésitylène (π 33,2)	164,0	*160	25∽	23∽	914	1,5	*Assez net. Lecat.	[1825]
Carvène (δ 8585)	177,8	*166,35	63 (p. sap.)	64	9415	† 2,1	*Très net. † 25 : 1,5. L.	[1826]

Butyrate Ā (M 158; δ 878; *E 178,6*) (Lecat).

Cymène (δ 8722)	175,3	<173					Non dosé. Ut. 10 gr. cymène. 175-176. Refaire. L.	[1827]
Carvène (M 136)	177,8	*174	**47	43	865	1,5	*Assez net. **Par sapon.	[1828]

Malonate M (M 132; δ 1,175; *E 181,5*) (L.).

Carvène (M 136)	177,8	*169	**44∽	45∽	9755	3,1	*Assez net. **Par sapon.	[1829]
Terpinène (M 136)	181∽	*168	**48∽	49∽	—	3,5	*Id. **Id.	[1830]

Lactate B̄ (M 146; *E 182,15*) (Lecat).

Cymène (θ 378,6)	175,3	*171,5	35∽	33∽	908	2,2	*Assez net.	[1831]
Carvène (F −76,7)	177,8	*172,5	**40	38	9073∽	2,6	*Net. **Dos. par sap.	[1832]

Oxal. É (M 146; δ 1,103; F — 40,6; *E 185,0*).

Cymène (π 28,6)	175,3	*173∽	15∽	14∽	889	15 : 1,5	*Ut. 20 g. cy. 175,6. L.	[1833]
Carvène (δ 8585)	177,8	*172,2	41	39,3∽	9398	**3,1	*Très net. **50 °/o : 3,6. Constaté nettement que la concentration azéotropique varie avec la pression. Lecat.	[1834]

Sulfate M (M 126; δ 1,35; F — 24,5∽; *E 188,4*) (L.).

Carvène (M 136)	177,8	173∽					Opération sommaire (danger des vapeurs de sulf. M!) L.	[1835]

Succin. M (M 144; ∂ 1,140∽; F 18,7; *E 195*) (L.).

Carvène (F—76,7). .	177,8	Azéotropisme douteux*.	5 : 0,6	*Ut. 40 g. carv. Ref. >. [1836]

Malon. É (*198,9*) et Naphtaline (218,1). —.Pas azéotropisme. Très net. Lecat. [1837]

Benz. É (M 150; ∂ 1,0657; F — 34,2; *E 213*).

Isopentane (M 72) . .	27,95	Étude de la tension de vapeur.	Konovál.[*277*/*8*; *281*/*2*]. [1838]
Benzène (θ 288,5) . .	(80,2)	Id.	Raoult [*466*, p. 344]. [1838a]
Naphtaline (M 128) .	218,05	Id. — *Pas azéotropisme. Très net!**	*Id. [id.]. **L. [1839]

Succinate É (M 174; ∂ 1,060; F — 20,8; *E 216,5*) (L.).

Naphtaline (F 80) .	**218,05**	**210∽**	**57∽**	**49∽**	Utilisé 15 gr. succinate 216,8°. Ref. en >. [*1840*]

Benz. P (*231,2*) et Naphtaline (218,1). — Pas azéotropisme. Très net. Lecat. [1841]

Conclusions. — L'az. entre éthers-sels et hydroc. est fréquent (65 cas constatés, tous de première espèce). Le nombre ∇ varie non seulement avec la région de l'échelle thermométrique (dont dépend le degré d'association de l'éther-sel) mais encore avec la nature de l'éther-sel, comme dans le cas des systèmes (dérivés halogénés, éthers-sels) [*voir* liste 192]. Les oxalates, et plus généralement les éthers-sels multiples, donnent des écarts plus grands que les autres. Viennent ensuite, par ordre de grandeur décroissante, les formiates, les carbonates, les lactates, les acétates, les propionates, etc., les benzoates. Pour l'oxal. M, qui est particulièrement peu soluble dans les hydroc., ∇ atteint et dépasse 15°∽; ce chiffre devrait même, semble-t-il, être porté à 22°∽ si l'hydroc. n'est pas saturé; dans ce cas, l'écart $A_0 = 16$ à 17°. Pour les formiates, ∇ = 14∽, $A_0 = 13$∽; pour les lactates, ∇ = 12∽, $A_0 = 9$∽, etc.

En ce qui concerne la concentration, elle est, pour Δ = 0, d'environ 50 %; pour d'autres valeurs de Δ, les fonctions linéaires sembleraient donner des résultats assez satisfaisants.

Comme pour d'autres fonctions chimiques, la variation de temp. par mixtion donne ici des indications précieuses en ce qui concerne l'écart az. : il y a parallélisme à peu près complet. C'est ainsi que, par exemple, pour les formiates, la chute de temp. atteint 12° pour 50 %; pour les lactates et les acétates, elle ne dépasse guère 2°. Enfin, dans certains cas exceptionnels, notamment avec les butyrates et les isobutyrates, il y a un très faible dégagement de chaleur, sans qu'il y ait toutefois, comme on pourrait s'y attendre, az. de seconde espèce. Dans ces cas, il serait intéressant de tracer l'isobare et l'isotherme. — La variation de volume est le plus souvent une dilatation, assez grande. Toutefois, dans les cas d'élévation de temp., on a constaté une contraction, mais peu sensible.

Opérer sur : *nitrite M* (*—12*) et propane (—40∽), triméth. (—35∽), isobutane (—10,2), butane (0,6), divinyle (1), R. butane (11∽); *nitrite É* (*17,5*) et butane (0,6), divinyle (1), tétra. M. méthane (9,3), isopentane (27,95); *form. M* (*31,9*), M, É. éth. (36,4), pentaméth. (50); *nitrite P* (*45*) et tri. M. éth. (37,2), R. pentène (44,5∽), pentaméth. (50), di. $\overline{P}$ (58,2); *form. É* (*54,15*) et R. pentène (44,5∽), pentaméth. (50), di. $\overline{P}$ (58,2); *acét. M* (*57,0*) et pentaméth. (50), di. $\overline{P}$ (52,8), diall. (60,2); *bor. M* (*65*) et diall. (60,2), M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75); *nitrite B* (*66,5*) et hexane *n.* (68,95), M. R. pentane (72,5); *acét. É* (*77,05*) et M. R. pentane (72,5); *prop. M* (*79,7*) et M. R. pent. (72,5), R. hexadiène 1. 3. (80,8), 1. 4. (85,5∽); *form. P* (*80,8*) et M. R. pent. (72,5), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1.3. (80,8), 1. 4. (85,5∽), R. hexène (82,75), isoheptane (90,3); *nitrate É* (*87*) ou *acét.* $\overline{P}$ (90∽) et b. (80,2), R. hexadiène 1. 4. (85,5∽), heptanes : iso (90,3), *n.* (98,45); *isobut. M* (*92,3*) et R. hexadiène 1. 4. (85,5∽), heptanes : iso (90,3), —*n.* (98,45); *prop. É* (*99,1*) et isoheptane (90,3), M. R. hexane (101,8), di. $\overline{B}$ (108,5); *orthoform. M* (*101,5*) et M. R. hexane (101,8); *acét. P* (*101,55*) ou *but. M* (*102,75*) et M. R. hexane (101,8), di. $\overline{B}$ (108,5); *carb. M, É* (*109,2*) et di. $\overline{B}$ (108,5), toluène (110,7); *isobut. É* (*110,1*) et di. $\overline{B}$ (108,5); *nitrate P* (*110,5*) et toluène (110,7); *isoval M* (*116,3*) ou *acét.* $\overline{B}$ (*118*) et R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1. 1. (120); *bor. É* (*119,5*) et toluène (110,7), R. heptane (117,5); *but. É* (*119,9*) et R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1. 1. (120); *croton. M α* (*120,7*) ou *silic. M* (*121*) ou *sulfite M* (*121,5*) ou *form.* $\overline{A}$ (*123,0*) et R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1. 1, 1. 3. (120), (120,5∽); *acét. B* (*124,8*) ou *carb. É* (*126,0*) et di-M. R. hexane 1. 1. (120), octane *n.* (125,8); *arsénite M* (*128,5∽*) ou *carb. M, P* (*130,8∽*) ou *isosulfocyan. É* (*132*) ou *sulfocyan. M* (*133∽*) ou *isobut. P* (*134*) et octane *n.* (125,8), É. b. (136,15); *isoval. É* (*134,7*) et É. b. (136,15), xylènes : *p.* (138,2), *m.* (139,0); *prop.* $\overline{B}$ (*136,9*) et xylène *p.* (138,2), φ. acétylène (142); *acét.* $\overline{A}$ (*138,8∽*) et É. b. (136,15), xylènes : *p.* (138,2), *o.* (142,6); *sulfocyan. É* (*142*) ou *orthoacét. É* (*142*) et φ. acétylène (142), φ. éth. (145,7); *but. P* (*143*) et É. b. (136,15), xylènes : *p.* (138,2), *o.* (142,6), φ. acétylène (142), φ. éth. (145,7); *carb. M,* $\overline{B}$ (*143,6*) et φ. acétylène (142), xylène *o.* (142,6), φ. éth. (145,7); *lact. M* (*144,8*) et É. b. (136,15), xylènes *p.* (138,2), *o.* (142,6), φ. acétylène (142), nonane *n.* (149,5); *carb. É, P* (*145,6∽*) et φ. éth. (145,7); *isobut.* $\overline{B}$ (*147,5*) et φ. éth. (145,7), nonane *n.* (149,5); *nitrate* $\overline{A}$ (*147,5*) et φ. éth. (145,7), pinène α (155,8); *lact. É* (*155*) et nonane *n.* (149,5), P. b. (158), di. $\overline{A}$ (160,25), camphane (160,5); *oxal. M* (*163,3*) et nonane *n.* (149,5), P. b. (158), di. $\overline{A}$ (160,25), menthène (170,8), décane *n.* (173); *silic. É* (*165*) et camphane (160,5), mésitylène (164,0), pseudocumol (169), menthène (170,8), décane (173); *arsénite É* (*165,5*) ou *caproate É* (*166,8*) ou *carb. P* (*167*) et di $\overline{A}$ (160,25), pinène β (163,8), mésitylène (164,0), menthène (170,8); *isoval.* $\overline{B}$ (*168,7*) ou *isobut.* $\overline{A}$ (*168,8∽*) et menthène (170,8); *lact. P* (*171,7*) et di. $\overline{A}$ (160,25), ψ cumol 169), menthène (170,8), cymène (175,3); *oxal. M, É* (*173,7*) et di. $\overline{A}$ (160,25), mésitylène (164,0), menthène (170,8), cymène (175,3), carvène (177,8), terpinolène (185); *but. A* (*178,6*) et terpinène (181∽); *malon. M* (*181,5*) et menthène (170,8), cymène (175,3), terpinolène (185), $\overline{A}$. b. (193); *lact.* $\overline{B}$ (*182,15*) et menthène (170,8), terpinolène (185), $\overline{A}$. b. (193); *oxal. É* (*185*) et menthène (170,8), décane *n.* (173), terpinène (181∽), terpinolène (185), $\overline{A}$. b. (193); *sulfate M* (*188,4*) et terpinolène (185), $\overline{A}$. b. (193); *carb.* $\overline{B}$ (*190,3*) et $\overline{A}$. b. (193); *isoval.* $\overline{A}$ (*192∽*) ou *fumar. M* (*192*) et $\overline{A}$. b. (193);



succin. M (*195*) et terpinolène (185), Ā. b. (193); *acét. φ* (*195,5*) ou *phosphate M* (*197,2*) et Ā. b. (193); *malon. É* (*198,9*) et Ā. b. (193); *benz. M* (*199,55*) ou *lact. Ā* (*202,4*) et Ā. b. (193); *oxal. all.* (*206,5*) ou *carb. B* (*208*) ou *silic. P* (*209*) ou *benz. É* (*213*) et dihydronaphtaline (212); *arséniate M* (*214∽*) ou *phosphate É* (*215*) ou *acet. benzyle* (*215,6*) et dihydron. (212), naphtaline (218,1); *fumar. É* (*218,5*) et naphtaline (218,1).

277. Éthers sels et Nitriles.

Opérer sur : *formon.* (*26*) et nitrite É (17,5), form. M (31,9); *acéton.* (*81,6*) et acét. É (77,05), prop. M (79,7), carb. M (90,5); *propion.* (*97,1*) et carb. M (90,5), isobut. M (92,3), form. B̄ (98,3), acét. P (101,55), but. M (102,75); *butyron.* (*118,5*) et isobut. E (110,1), isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0), but. É (119,9), silic. M (121), form. Ā (123,6); *capron.* (*155*) et lact. É (155), isoval. P (155,8), but. B̄ (157), prop. Ā (160,3); *benzon.* (*191,3*) et sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3), succin. M (195), acét. φ (195,5); *cyanure benzyle* (*232*) et benz. P (231,2).

278. Éthers sels et Oxydes.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Ox. É (M 74; δ 73625; θ 193,8; π 35,60; F—123,3; *E 34,6*).

Form. M (δ 1,00319)	31,9	*28,25	†44	38,5	8648 (dil.)	4,4	*Très net! †Dosé par sapon. L.	
Form. É (δ 94802) .	54,1	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,5	Lecat.	[1842], [1843]
Benz. É (F—34,2) .	213	Isoth. ont inflexion (type 6, n° 40 du texte).					Raoult [*465*; *466*, pp. 332, 336;	

470]. Isoth. de 11°7 : Linebarger [*346*ε. p. 232; *348*, p. 699]. [1844]

Ox. M, P (M 74; δ 7471; *E 38,9*) (L.).

Form. M (M 60; θ 214)	31,9	*30,5	**20	17∽	9402 (dil.)	2,7	*Net. ** 50 % : 4°5.	[1845]

Méthylal (M 76; δ 8855; *E 42,25*) (Lecat).

Form. M (F—99,75).	31,9	Pas azéotropisme. Très net !				5 : 0,2∽*	*24 % : 0,6.	[1846]
Form. É (θ 235,3). .	54,1	Pas azéotropisme. Très net !				95 : 0,2*	*25 % : 1,5.	[1847]

Acétal (M 118; δ 850∽; θ 254,4; F<—79; *E 104,5*) (Lecat).

Isobut. M (θ 267,6) .	92,3	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 0,3	Lecat.	[1848]
Form. B̄ (δ 905) . .	98,3∽	*97	**20∽	18∽	885∽	20 : 0,5	*Net. **Ut. 5 gr. a. Ref.	[1849]
Acét. P (δ 91016). .	101,55	*98	**35∽	33∽	880∽	35 : 0,8∽	*Assez net. **Ut. 7 gr. a.	[1850]

Anisol (M 108; δ 1,01237; θ 368,5; π 41,25; *E 153,85*) (L.).

Lact. É (M 118). . .	155	*150,0	**44	46	1,028	1,5	*Net. ** Par saponif.	[1851]
But. B̄ (δ 882) . . .	157	*151	**67	73	965	1∽	*Net. **Par saponif.	[1852]
Oxal. M (F 54) . . .	163,3	*152,7	Non dosé.				*Net. Lecat.	[1853]

Phénétol (M 122; δ 982∽; F—33,5; *E 171,5*) (Lecat).

Prop. Ā (M 144). . .	160,3	Pas azéotropisme. Net.				5 : 0,3∽	L.	[1854]
Oxal. M (F 54) . . .	163,3	*161,25	30	30∽	δ_4^{45} : 1,0405	—	*Très net. Lecat.	[1855]
Lact. P (δ 1,023) . .	171,7	*167,0	**50	51∽	995∽ †	1,8	*Net. **Par sap. †Dil.	[1856]
Malon. M (δ 1,175) .	181,5	Azéotropisme douteux.				90 : 0,7∽*	*Ut. 12 gr. ph. 171,2-172.	[1857]
Lact. B̄ (M 146) . . .	182,15	Pas azéotropisme. Assez net*.				90 : 0,5∽	*Ut. 9 gr. ph. 171,2-172.	[1858]
Oxal. É (δ 1,103) . .	185,0	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0,7∽*	*Ut. 12 gr. ph. 171,2-172.	[1859]

Cinéol (M 154; δ^{20}: 927; F + 1,5∽; *E 176,3*) (L.).

Lact. P (δ 1,023). .	171,7	*169∽	27∽	23∽	1,00∽	0,6∽	*Ut. 7 gr., 5 lact. Ref. >.	[1860]
Malon. M (δ 1,175).	181,5	*173,5	73	70	—	1	*Assez net. Lecat.	[1861]
Oxal. É (δ 1,103). .	185,0	*<176	>90	>89	1,005∽	90 : 0,5∽	*Défaut de cinéol. Ref.	[1862]

Ox. M, isobornyle (M 168; δ 940∽; *E 192,2*) [v. *Appendice*] (L.).

Oxal. É (M 146) . .	185	*183,5	12∽	11∽	1,080	†12 : 0,6∽	*Assez net. †Ut. 3 g. ox.	[1864]
Sulfate M (M 126) .	188,4	*185,5	30∽	25∽	1,20	†25 : 1∽	*Assez net. †Ut. 5 g. ox.	[1865]

Méthylal Ā (M 188; *E 207,5*) (L.).

Malon. É (F—50). .	198,9	Azéotropisme douteux (limite).				4 : 0,2∽	Ut. 2 gr. méthyl. Ref.	[1866]
Benz. É (δ 1,0657) .	213	*206,1	85∽	82∽	931∽	**0,4	*Net. **44 % : 0°9. L.	[1867]
Acét. benzyle (δ 1,073)	215,6	Pas azéotropisme. Assez net. Refaire en très grand. Lecat.						[1868]

Éther M terpinéol (M 168; δ 9153; F—66∽; *E 216*) [v. l'*Append.*] (L.).

Benz. É (δ 1,0657) .	213	*210,7	28	26,5∽	1,020 (dil.)	0,7**	*Assez net. **50 : 1.	[1869]
Succin. É (δ 1,060).	216,5	*211,5	52	53∽	982 (dil.)	1,5	*Assez net. Lecat.	[1870]

Safrol (M 162; δ 1,1141; F 8; *E 232*) (L.).

Benz. P (M 164) . .	231,2	*228	40	41∽	—	1	*Peu net. Faire en gr.!	[1871]
Benz. B̄ (M 178). . .	242,15	Pas azéotropisme. Très net!				90 : 0,3	LECAT.	[1872]

CONCLUSIONS. — 20 cas d'az. Le plus grand écart observé est 4°5. Il n'apparait pas que ce chiffre puisse être dépassé de beaucoup. Le nombre ▽ est de 9°∽; toutefois, pour les éthers-sels multiples (oxalates, sulfates, etc.), ainsi que pour les termes très volatils (tel que le formiate de M), ce nombre atteint une plus grande valeur. — La concentration s'obtient d'une manière satisfaisante par une fonction linéaire; toutefois, ce point devrait être vérifié par de nouvelles mesures. — La chute de temp. par mixtion est assez considérable et atteint dans certains cas 4°5∽; elle est accompagnée d'une dilatation très sensible, surtout quand les substances sont très volatiles.

OPÉRER SUR : *ox. M* (*—23,65*) et nitrite M (—12∽); *ox. éth.* (*12,5*) et nitrite É (17,5); *furane* (*31,5*) et form. M (31,9); *ox. É* (*34,6*) et nitrites : É (17,5), —P (45); *ox. M, P* (*38,9*) ou *méthylal* (*42,3*) et nitrite P (45); ox. É, P (63,6) ou *tétraméth.* (*67*) et acét. M (57,0), bor. M (65∽), nitrite B̄ (66,5), acét. E (77,05); *ox. M, B* (*70,5*) ou *tri. M. éth.* (*75,5*) et bor. M (65∽), acét. É (77,05), prop. M (79,7); *ox. pentaméth.* (*81,5*) et acét. É (77,05), prop. M (79,7), form. P (80,8), nitrate É (87), carb. M (90,5); *ox. P* (*90,7*) ou *M, Ā* (*90,9*) et form. P (80,8), nitrate E (87), carb. M (90,5), isobut. M (92,3), form. B̄ (98,3∽), prop. É (99,1); *acétal* (*104,5*) et but. M (102,75), isobut. É (110,1), nitrate P (110,5); *ox É, Ā* (*112*) et isobut. É (110,1), isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0), but. É (119,9), silic. M (121); *ox. B* (*122*) et isoval. M (116,3), acét. B̄ (118,0), bor. E (119,5), but. E (119,9), silic. E (121), sulfite M (121,5), form. Ā (123,6) ; *anisol* (*153,85*) et nitrate Ā (147,5), isoval. P (155,8), prop. Ā (160,3); *ox. M, benzyle* (*170,5*) ou *éther M. crésol o* (*171,3∽*) et oxal. M (163,3), silic. É (165), arsénite E (165,5), caproate É (166,8), carb. P (167), isoval. B̄ (168,7), lact. P (171,7), oxal. M, E (173,7), but. Ā (178,6); *cinéol* (*176,3*) et oxal. M, É (173,7), lact. B̄ (182,15); *pinol* (*183,8*) ou *ox. É, benzyle* (*185∽*) et malon. M (181,5), lact. B̄ (182,15), oxal. E (185,0), sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3); *éthers É crésols p.* ou *m.* (*189,2*; *192∽*) et oxal. É (185,0), sulfate M (188,4), carb. B̄ (190,3), succin. M (195), acét. φ (195,5); *ox. M, isobornyle* (*192,2*) et carb. B̄ (190,3), succin. M (195), acét. φ (195,5), malon. É (198,9); *ox. É, isobornyle* (*203,5*) ou *vératrol* (*205,5*) et phosphate M (197,2), malon. E (198,9), benz. M (199,55), lact. Ā (202,4), *éther M. terpinéol* (*216*) et silic. P (209), phosphate É (215), acét. benzyle (215,6), fumar. E (218,5); *éthers tri. M. pyrogallol* (*235∽*) ou *—di. É. résorcine* (*235*) et benz. P (231,2).

279. Éthers-sels et Oxydes-Phénols (L.).

† La chute de temp. par mixtion a été mesurée en prenant l'oxyphénol à l'état solide. Il faudrait opérer à une temp. supérieure à son point de fusion.

Gayacol (M 124; δ 1,1534; F 31,5; *E 205,1*†) (L.).

Acét. φ (δ 1,0927). .	195,5	Pas azéotropisme. Très net	10 : 4,5	LECAT.	[1873]
Malon. É (F—50) . . (δ 1,075∽)	198,9	Pas az. Action chimique*.	50 : 4,5	*La temp. monte rapidement, atteint et dépasse bientôt 220°. Opérer sous pression réduite! L.	[1874]
Benz. M (δ 1,1026) .	199,55	Pas azéotropisme. Net.	*50 : 16	*Dissol. incomplète. L.	[1875]
Lact. Ā (δ 9833) . .	202,4	Pas azéotropisme. Très net!	*40 : 11,7	*Id. G. lent. soluble. L.	[1876]
Benz. É (M 150). . .	213	Pas azéotropisme. Très net!	*50 : 17,3	*Dissol. incomplète. L.	[1878]

Guéthol (M 138; F 28; *E 216*) (LECAT).

Benz. É (F—34,2). .	213	Pas azéotropisme. Assez net.	*50 : 16	*Dissol. incomplète.	[1879]
Succin. É (M 174). .	216,5	Azéotropisme. La temp. az. est difficile à observer à cause de l'action chimique, assez rapide à l'ébullition sous 760 mm. Opérer sous pression réduite. L.			[1880]

CONCLUSIONS. — On n'a pas isolé un seul mélange az. Dans certains cas, il y a action chimique, comme cela a lieu pour quelques systèmes (éthers-sels, phénols); il faudrait alors distiller sous pression réduite. En tous cas, la fonction phénolique agit en faveur de l'az. de seconde espèce, contrairement à la fonction oxyde; leurs effets se détruisent au point de vue de la tv., ce qui explique la rareté de l'azéotropisme.

OPÉRER SUR : *gayacol* (*205,1*) et carb. B̄ (208), silic. P (209); *guéthol* (*216*) et phosphate E (215), fumar. E (218,5); *éthers mono M. pyrocatéchine* (*241*) ou *de l'hydroquinone* (*243∽*) ou *de la résorcine* (*243,5*) et benz. B̄ (242,15).

280. Éthers-sels et Substances diverses.

Sn Cl^4 (113,85) et *But. É* (*119,9*). — Action chimique. LECAT. [1881]

Pyridine (115,5) et *Acét. É* (77). — Chaleur de mixtion en calories. TIMOFEÉV [625]. [1882]

— et *Form. Ā* (*123,6*). — Pas az. Très net. Mixtion : 60 % pyr. ⟶ — 1,6. LECAT. [1883]

— et *Carb. É* (*126,0*). — Pas az. Très net. Mixtion : 90 % pyr. ⟶ — 0,7. LECAT. [1884]

OPÉRER SUR : *nitrite É* (*17,5*) et CNCl (15,5); *acét. M* (*57,0*) et sélén. M (58,?); *acét. É* (*77,05*) ou *prop. M* (*79,7*) et M. pyrroline (79,5); *nitrate É* (*87*) ou *acét. P* (*90∽*) et pyrrolidine (88); *carb. M* (*90,5*) et dichloracétald. (89) ou pyrroline (90,5); *isobut. M* (*92,3*) et thioacét. M (95,5); *prop. É* (*99,1*) ou *acét. P* (*101,55*) ou *but. M* (*102,75*) et chl. cacodyle (100); *carb. M. É* (*109,2*) et sélén. E (108); *acét. B̄* (*118,0*) et pyrazine (117,5); *acét. Ā* (*138,8∽*) et tellur. É (137,5); *carb. M, B̄* (*143,6*) ou *lact. M* (*144,8*) et pyrazoline (144); *lact. E* (*155*) et sélénoxène (154); *oxal. M* (*163,3*) et tropidine



(162); *but.* $\bar{A}$ (*178,6*) et collidine α (178,5); *lact.* $\bar{B}$ (*182,15*) ou *oxal.* *É* (*185,0*) et sélénophénol (183,6), dithioac. (184); *fumar.* ***M*** (*192*) et acétylphénol (193); ***acét.*** φ (*195,5*) et ald. salicyl. (196,7); *benz.* *É* (*213*) et propionamide (213); *phosphate* *É* (*215*) ou *acét. benzyle* (*215,6*) ou *succin.* *É* (*216,5*) ou *fumar.* *É* (*218,5*) et butyramide (216).

Éthers sels-Phénols et :

281. Nitriles. — Opérer sur : *salicylates* : ***M*** (*223,3*) et n. malon. (218,5) : — *É* (*232*) et cyanure benzyle (232).

281a. Oxydes. — *Salicylate* ***M*** (*223,3*) et Ox. É (34,6). Les isoth. ont une inflexion : Raoult [*465,6*; *470*] (type 6 du nº **40** du texte).— Isoth. de 14º2 : Linebarger [*346* ε; *348*, p. 699]. — Le salicylate **M** est fort associé : Dolezalek [*113*, p. 739]. **[1885]**

282. Phénols. — Op. s. : *salicylates* : *M* (*223,3*) et mésitol (219,5) : —*É* (*232*) et thymol (233∽). — Remarque : *s'il y a azéotropisme, il sera de seconde espèce.*

283. Substances diverses. — Op. s. : *salicylates* : *M* (*222,3*) et acétamide (222) ; — *É* (*232*) et chloraniline *p.* (231,5) ou ***m.*** (232).

284. Hydrocarbures entre eux.

Acétylène .	Éthane . . .	(—84)	(—93)	Il y a az. et minimé de T.C.V. — Kuenen [*291*; *291,5*].	**[*1886*]**
Éthane (θ 32,16)	Butane. . . .	(—93)	(0,6)	Tension de vapeur. Pas azéotropisme. — Kuenen [*298*].	**[1887]**
P̄. éthylène.	**Isopentane.**	**22,5**	**27,95**	***20** Non dosé* Assez net. **80 : 4** Lecat.	**[*1888*]**
Isopentane.	**Isoprène** . .	**27,95**	**34,1**	***27∽** Non dosé.*Ut.3 g.i.Ref. **91 : 1,2∽** Lecat.	**[*1889*]**
(θ 187,8)	Pentane . . .	—	36,15	Pas azéotropisme. Très net. 90 : 0,0 Lecat.	**[1890]**
(π 32,93)	Tri. M. éth. .	—	37,15	27,7 ? Az. incert. Ut.6 g.trim. 88 : 1,5∽ Lecat.	**[1891]**
Isoprène . .	**Pentane** . .	**34,1**	**36,15**	***<34** **80 ?** **80 ?** **687∽** **65 : 2∽** *Assez net. L.	**[*1892*]**
(δ 7008)	Tri. M. éth. .	—	37,15	Az. douteux. Ut.15 g. isoprène et 7 tri. M. Ref. en >. Lecat.	**[1893]**
Pentane . .	**Tri.M.éth.** .	**36,15**	**[illegible],15**	***35,5** **57∽** **57∽** **658** **57 : 2,5** *Assez net. L.	**[*1894*]**
—	Hexane *n*, Heptane *n*, Octane *n*.			Écart entre isobare d'ébullition et corde. Y. [*704*, p. 71].	**[1895/7]**
Tri. M. éth. .	Di. M. allène.	37,15	40,8	Pas azéotropisme. Assez net. Lecat.	**[1898]**
Tri. M. éth.*.	Benzène . . .	(37,15)	(80,2)	Mixt., vol. égaux : dil. 0,11 %; chut. temp. Gut. [*205*, p. 505/6]	**[1899]**
(δ 685)	Pinènes **. .		(156∽)	* « Amylène » *E* 36º5. ** « Térébenthine ». Raoult [*466*, p. 343].	**[1900]**
(θ 208)	Pseudocumol.		(169)	Isotherme : Konoválov [*277,8*; *281,2*].	**[1901]**
Hexane *n*. .	**Benzène** . .	**68,95**	**80,2**	**68,87** **19∽** **21** Isob. Densité. Jackson, *al.* [*234,6*].	
(M 86)	(M 78)	Écart de 0,035º.		**95∽** **94∽** Young [*702*, p. 16; *701*, p. 74].	
(δ 6771)	(δ 90006)	Mixtion, mol. à mol.; dilatation 0,52 %.		4,7 Y., *al.* [*719*, p. 64; *712*].	
(θ 234,8)	(θ 288,5)	Dilat. < 0,3 % : Baud (1910). Chal. absorb. : B [*B.S.ch.Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.].			
(π 29,76)	(F 5,43)	L'isobare (10 points) de 760 mm est ∽ horiz. dans le voisinage du benzène. La			
(F — 94,5)		courbe de chaleur latente de vaporisation (10 points) est ∽ rectiligne.			
		Tyrer [*633*, pp. 1640/1].			**[*1902*]**
—	R. hexane . .	68,95	80,75	Pas az. Net. —Ch. mixt. Baud (1915) 95 : 0,8* *50 : 3,5. L. (1909).	**[1903]**
—	R. hexène . .	—	82,75	Pas azéotropisme. Assez net. **97 : 0,5∽** Lecat (1909).	**[1904]**
—	Heptane ***n*** . .	—	98,45	Écart entre l'isobare d'ébull. et sa corde. Young [*704*, p. 71].	**[1905]**
—	Octane ***n*** . . .	—	(125,8)	Isoth. presque rectiligne. Écart entre isobare et corde : Y. [*703/4*];	
	(θ 296,2)	mixtion. moléc. à moléc., contraction : 0,053 %		—0,06 Y. [*712*, *719*].	**[1907]**
Benzène . .	**R. Hexane** .	**80,2**	**80,75**	***77,5** **55∽** **57∽** **884** **55 : 3,5** *Net. L. (avril 1909).	
(M 78	(θ 280)	Le R. hexane est associé. La mixtion dilate : Baud [*B. Soc. ch. Fr.* (4) 7 (1910),			
(δ 90006)	(π 39,8)	p. 117] et refroidit [(4) 17 (1915), p. 329 s.]. — *N.B.* : Dans la prépar. de R.h.,			
(θ 288,5)	(δ 79675)	on le sépare du b. par nitration ; mais il est étonnant que l'az., qui est si net,			
(π 47,89)	(F 6,5)	ait pu échapper jusqu'à présent. Lecat.			**[*1908*]**
(F 5,43)	R. hexadiène 1.3.	80,2	80,8	Az. dout. Ut.6 gr. R. hexadiène 1.3. Ref. en >. Lecat. (1909).	**[1909]**
—	R. hexène. .	—	**82,75**	***79,45** **85∽** **86∽** **880** **85 : 1,5** *Net. L. (1909).	**[*1910*]**
—	Heptane ***n*** . .	—	(98,45)	Chaleur de mixtion, en calories. Timofeëv [*625*].	**[1911]**
—	Toluène . . .	—	110,7	Isoth. ∽ rectiligne : Linebarger [*348*]. Chal. mixt. en calories :	
	(θ 320,6)	Timofeëv [*625*], Baud [*B S.ch.Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.].— Voir aussi : Man-			
	(π 41,6)	gold [*368*], Lehfeldt [*336,7*, *339*], Young [*703/4*] (écart entre isobare et sa			
	(F —94,5)	corde). Rosanov, *al.* [*517*]. Mixtion, en proportions moléc., dilat. 0,161,			
		chute de temp. : 0,45 : Young [*712*; *719*, p. 58]. — Séparation des consti-			
		tuants par distillation avec CH^3OH : Golodetz [*195*; *198*a].			**[1912]**
—	Octane ***n*** . . .	(80,2)	(125,8)	Chaleur de mixtion en calories : Timofeëv [*625*].	**[1913]**
—	Naphtaline . .	—	(218,1)	Voir : Raoult [*466*, pp. 333, 337].	**[1914]**

R. hexane. .	R. hexadiène 1.3.	**80,75**	**80,8**	***79,2**	**52∽**	**51∽**	Phén. mixtion?		*Net. L. (1909).	[*1915*]
(**θ 280**)	R. hexène . .	—	82,75	Pas az. Peu net. Ut. 6 g. R. hexène. Ref. en >. Lecat (1909).						[1916]
(**π 39,8**)	Toluène . . .	—	110,7	Pas az. Tr. net, L. Chal. abs. par mixt., formule: Baud (1913, 1915).						[1916*a*]
R. hexadiène 1.3.	R. hexène . .	80,8	82,75	Pas az. Peu net. Ut. 9 gr. diène. Ref. en >					Lecat.	[1917]
Heptane *n*. .	M. R. hexane	**98,45**	**101,8**	**<98***	**>80**	**>80**	—	**80 : 2∽**	*Ut. 8 gr. h. L.	[*1918*]
(θ 266,9)	Toluène . . .	—	(110,7)	Chaleur de mixtion en calories.					Timofeëv [*625*].	[1919]
Toluène . . .	É. b. (π 38,1).	110,6	136,15	Isoth. ∽ rect. Écart entre isob. et corde.					Young [*703* 4, p. 71].	
(θ 320,6)	(θ 346,4). .	Mixt. en proport. molécul.: Contract.: 0,034 %.						—0,05	Y. [*712*; *719*, p. 52]	[1920]
(π 41,6)	Xylène *p*. . .	Chaleur absorb. par mixt.: Baud [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. *329 s.*].								[1920*a*]
(δ 8845)	Xylène *m*. . .	(110,65)	(139,0)	Isobare.					Haywood [*217*].	[1921]
Octane *n*. . .	É. b. (π 38,1).	125,8	136,15	Az. douteux. Ut. 8 gr. É. b.				50:4∽*	*96 : 0,5∽. L.	[1922]
É. b. (M 106) .	Xylène *p*. . .	136,15	138,2	Pas azéotropisme. Net.				50 : 0,0	Lecat.	[1923]
Xylène *p*. . .	Xylène *m*. . .	138,2	139,0	Pas azéotropisme. Très net.				50 : 0,0	Lecat.	[1924]
Xylène *o*.. . .	φ. éth.	142,6	145,7	Pas azéotropisme. Peu net.				80:0,2∽	Ref. en gr. L.	[1925]
Camphène .	**Di. Ā**	**158∽**	**160,25**	**∽157**	Non dosé. Ut. 20 gr. camph. 157,5-159,8. Ref. L.					[*1926*]
Pinène β . .	**Mésitylène** .	**163,8**	**164,0**	***162,7**	****52∽**	**49∽**	**885**	**0,8**	*Net. **Dosage effectué par addition de Br. à froid et dans l'obscurité. Lecat.	[*1927*]
(**δ 888∽**)	(**δ 884∽**)									
Mésitylène . .	Pseudocumol.	164,0	169	Pas azéotropisme. Net.				90 : 0,0	Lecat.	[1928]
Ps. cumol. .	**Menthène** .	**169**	**170,8**	**⩽168***	**⩽80**	**⩽82**	**872?**	**80:0,5∽**	*Défaut m. L.	[*1929*]
Cymène. . .	**Carvène** . .	**175,3**	**177,8**	***174,5**	**75**	**75∽**	**865**	**75 : 0,5**	*Assez net. L.	[*1930*]
Tri. É. b. *s*. .	**Naphtaline** .	**216**	**218,1**	**<215***	**>65**	**>57**	*Déf. de tri., ut. 6 gr. 5. Ref. >. L.			[*1931*]

Conclusions. — 15 cas d'az. dans les systèmes binaires d'hydroc. Le plus grand écart constaté atteint 2°7. L'influence de la parenté chimique est évidente : le fait qu'un constituant appartienne à une série aliphatique et que l'autre soit aromatique est favorable à la production du phénomène ; il en est de même si l'une des substances est saturée, l'autre ayant des soudures multiples; par exemple, pour le benzène et ses hydrures : cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène 1.3. (et probablement aussi 1.4.), la différence entre les nombres des doubles soudures a une influence remarquable. Toutefois, les mesures devraient être vérifiées en partie et surtout étendues. Le nombre ∇ semble valoir 12∽, mais ce n'est là qu'une valeur moyenne et il est probable que ce chiffre doit être augmenté pour les termes très volatils. — La mixtion détermine une chute de temp. pouvant atteindre ∽5° et il est à prévoir qu'il y a le plus souvent contraction. Il y a quelques cas où l'on observe un très faible dégagement de chaleur, avec ou sans dilatation.

Opérer sur : éth. (—102,5) et éthane (—93); propylène (—50,2) et propane (—40∽); propane (—10∽) et triméth. (—35∽); butane (0,6) et divinyle (1); isoprène (34,1) et β pentène (36,4); diallyle (60,2) et hexane *n*. (98,95); hexane *n*. (68,95) et M. R. pentane (72,5); R. hexane (80,75) et R. hexadiène 1. 4. (85,5∽); M. R. hexane (101,8) et di isobutylène (102,5); di. B (10?∽ et toluène (110,7); t. (110,7) et R. heptane (117,5); di. M. R. hexane 1. 1. (120) et R. heptadiène (120,5); φ. éth. (145,7) et nonane *n*. (149,5); pinène α (155,8) et P. b. (158); di. Ā (160,25) et camphane (160,5); menthène (170,8) et décane *n*. (173); dihydronaphtaline (212) et tri. É. b. *s*. (216).

285. Hydrocarbures et Nitriles.

Opérer sur : P. éth. (22,5) ou isopentane (27,95) et *formon.* (*26*); M. R. pentane (72,5) ou b. (80,2) ou R. hexane (80,75) ou R. hexadiène 1. 3. (80,8) ou R. hexène (82,75) et *acéton.* (*81,6*); heptanes : iso (90,3) ou *n*. (98,45) et *propion.* (*97,1*); toluène (110,7) ou R. heptane (117,5) ou di. M. R. hexane 1. 1. (120) et *butyron.* (*118,5*); pinène α (155,8) et *capron.* (*155*); di. Ā (160,25) et *propion.* (*97,1*) (T. C. D. 55); Ā. b. (193) et *benzon.* (*191,3*); tri. É. b. *s*. (216) ou naphtaline (218,1) et *nitrile malonique* (*218,5*).

286. Hydrocarbures et Oxydes.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Ox. *É* (M 74; δ 73625; θ 193,8; π 35,6; F — 123,3; *E 34,6*).

Isopentane (π 32,93).	27,95	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 0,3	Lecat.	[1932]
Isoprène (δ 7008) .	**34,1**	***33**	Non dosé.			**40 : 0,3∽**	*Assez net. L.	[*1933*]
Pentane *n*. (M 72) .	**36,15**	***33,4**	**70∽**	**70∽**	**708**	**† 1,4**	*Très net. †43 · 2,3. L.	[*1934*]
Tri. M. éth. (M 70).	« Amylène ». Mixtion, vol. égaux, contract. : 0,05 % : élév. temp. Guthrie [*205*, pp. 505/6].							
(**δ 685 ; θ 208**)	**37,15**	***34,2**	**88∽**	**87∽**	**690**	****12 : 0∽**	*Assez net. **60 : 0,2. L.	[*1935*]
Di. M. allène (F-120∽)	40,8	Pas azéotropisme. Assez net.*				5 : 0∽	*Ut. 3 gr. di. Lecat.	[1936]
B. (π 47,9).	(80,2)	Mixtion, vol. égaux, contraction 0,35 % : Guthrie [*205*, pp. 505/6]. — Chaleur de mixtion en calories : Timofeëv [*625*]. — Isobare, pas az. : Haywood [*219*, pp. 995, 998]. — Déviation de l'isobare d'ébullition : Young [*704*, p. 74]. — Isoth. négatives : Zawidzki [*726*]. — Nombreuses isothermes : Schamhardt [*552*].						[1937]

« Térébenthine », . . (pinènes)	(156∽)	MAGNUS [*353*]. Isoth. ont inflexion [type 6, n° 40]. RAOULT [*465*, *466*, pp. 332, 336; *470*]. Isoth. de 16°2 : LINEBARGER [*346* ε, p. 231; *348*, p. 698]. Mixtion : BUSSY, *al.* [*62*, pp. 10/6].	[1938]
Pseudocumol (π 33,2).	(169)	Tensions de vapeur. Voir : KONOVÁLOV.	[1939]

Anthracène. — Au-dessus de la T. C. D. les isoth. ont un point d'inflexion à tg. horizont. TIMMERMANS [*624*]. [1940]

Méthylal (M 76 ; F — 104,8 ; δ 8855 ; *E 42,25*). (L.)

Pentane *n.* (M 72) .	**36,15**	***35,4**	Non dosé.			**20 : 1,2**	*Assez net. LECAT.	[*1941*]
Tri. M. éth. (M 70).	**37,15**	***35,3**	†73	72∽	829	**2,3**	*Très net. †Dosé par Br.	[*1942*]

Acétal (M 118 ; δ 850∽ ; θ 254,4 ; F <— 79 ; *E 104,5*) (LECAT).

Benzène (δ 90006). .	80,2	Pas azéotropisme. Très net.				3 : 0,2	*Ut. 3 gr. acétal.	[1943]
Heptane *n.* (M 100)	**98,45**	***97,5**	**20∽**	**18∽**	**725**	**20 : 1,2**	*Assez net. L.	[*1944*]

Anisol (M 108 ; δ 1,01237 ; θ 368,5 ; π 41,25 ; F — 37,8 ; *E 153,85*) (L.).

Pinène α (M 136). .	**155,8**	***150,45**	****56**	**62**	**9495**	**3,5**	*Très net. **Dosé par Br.	[*1945*]
Camphène (F 54) .	**158**	***152,7**	>77	>81	Phén. de mixtion ?		*Assez net. LECAT.	[*1946*]
Di. Ā (F — 52,5). . .	160,25	Pas azéotropisme. Net.					LECAT.	[1947]

Phénétol (M 122 ; δ 982∽ ; F — 33,5 ; *E 171,5*) (LECAT).

Mésitylène (δ 884∽).	164,0	Pas azéotropisme. Très net.		3 : 0,1	L.	[1948]
Pseudocumol . . .	**169**	***168,9∽**	Non dosé. Ut 12 g. pseudoc.	**50 : 1**	*Refaire en >. L.	[*1949*]
Cymène (θ 378,6) . .	175,3	Pas azéotropisme. Assez net.		90 : 0,3	Ut. 2 gr. cy. LECAT.	[1950]

Ox. Ā (M 158 ; δ 7994 ; F <— 79 ; *E 172,7*) (LECAT).

Carvène (M 136). . .	177,8	Pas azéotropisme. Assez net.	90 : 0,4∽	LECAT.	[1951]

Cinéol (M 154 ; δ[20] : 927 ; F 1,5∽ ; *E 176,3*) (L.).

Carvène (δ 8585). . .	177,8	Pas azéotropisme. Très net.	50 : 0,5	LECAT.	[1952]

Éther M. terpinéol (*216*) [v. *Append.*] et Naphtaline (218,05). — Pas azéotropisme. Très net. LECAT. [1953]

CONCLUSIONS. — 9 cas d'az. Le plus grand écart observé est 3°4 et il ne semble pas que le nombre 4 puisse être dépassé, sauf peut-être pour des acétals et des hydrocarbures non saturés. Le nombre ∇ = 8∽ pour les termes volatils, mais cette limite est moindre lorsque les constituants ont un point d'ébullition élevé. — La mixtion provoque parfois un très léger dégagement de chaleur, mais presque toujours la temp. baisse ; pour le système [1945] la chute de temp. observée est 3°5. Les données expérimentales devraient être complétées. Il n'est pas impossible qu'on trouve des cas d'az. de 2e espèce.

OPÉRER SUR : *ox. M* (— *23,65*) et triméth. (— 35∽), isobutane (— 10,2); *ox. éth.* (*12,5*) et divinyle (1), tétra M. mét. (9,3); *furane* (*31,7*) ou *ox. M, P* (*38,9*) et isopentane (27,95), isoprène (34,1), pentane (36,15), tri. M. éth. (37,15), di. M. allène α α (40,8); *méthylal* (*42,25*) et isoprène (34,1), di. M. allène (40,8), R pentène (44,5∽); *ox. M, B* (*58*) ou *E, P* (*63,6*) et diall. (60,2), hexane *n.* (68,95); *ox. M, B* (*70,5*) ou *tri. M. éth.* (*75,5*) et M. R. pentane (72,5), b. (80,2), R. hexane (80,75); *ox. pentaméth.* (*81,5*) et b. (80,2), R. hexane (80,75), R. hexadiène 1.3 ou 1.4. (80,8) ou (85,5∽), R. hexène (82,75); *ox. P* (*90,7*) ou *M, Ā* (*90,9*) et isoheptane (90,3); *acétal* (*104,5*) et M. R. hexane (101,8), toluène (110,7); *ox. E, Ā* (*112*) et di. B (108,5∽), toluène (110,7), R. heptane (117,5); *ox. B* (*122∽*) et R. heptane (117,5), di. M. R. hexane 1.1 (120), octane *n.* (125,8); *anisol* (*153,85*) et nonane *n.* (149,5), P. b. (158); *ox. M, benzyle* (*170,5*) ou *ox. Ā* (*172,7*) et pseudocumol (169), menthène (170,8), décane *n.* (173); *pinol* (*183,8*) et carvène (177,8), terpinène (181), terpinolène (185); *éther E. crésol m.* (*192∽*) ou *ox. M, isobornyle* (*192,2*) et A. b. (193); *glycérin. éther* (*209*) ou *éther M. terpinéol* (*216*) et dihydronaphtaline (212).

287. Hydrocarbures-Phénols (LECAT) (1).

Dosage par approximations successives ou en éliminant le phénol par une lessive alcaline.
Règle du point-milieu.

Phénol (M 94 ; δ[15] 1,066 ; θ 419,2 ; F 42,5 ; *E 181,5*). — † Solide !

Xylènes : *m.* (139,0), *o.* (142,6). — Pas azéotropisme. Très net. LECAT. Effets de la mixtion ? [1954,5]

φ. éth. (δ 935∽) . .	145,7	Azéotrop. douteux. Ut. 15 gr. ph.				5 : 3	Ref. en >. LECAT.	[1956]
Pinène α (M 136). .	155,8	*152,75	**19	25,3∽	883 (?)	***4	*Très net ! **Vérifié.	

***Dissolution très lente à temp. ordinaire. — *N. B.* : Les constituants ne réagissent pas sensiblement, en l'absence de catalyseur ; mais une trace d'acide, même faible, suffit à déterminer l'action, qui se précipite bientôt. (Voir l'*Append.*). — Le mélange az. s'obtient aisément pur en partant de térébenthine 155-158° ; dans ce mélange az., le phénol cristallise vers 7° et fond à 18°. LECAT. [*1957*]

(1) Sous l'influence d'un acide, les hydrocarbures non saturés s'additionnent rapidement les phénols. Cette action peut aussi se faire sans catalyseur, mais alors elle est plus lente. Voir *Appendice*.



Camphène (M 136).	**158∽**	*155	22∽	29∽	Cf. *Append.*	20 : 4	*Peu net. Ut. 20 g. 157/60.	[*1958*]
Di. Ā (F—52,5) . . .	160,25	Pas azéotropisme. Assez net.				10 : 3,5	Lecat.	[1959]
Pinène β (δ 888∽).	**163,8**	*159∽	25∽	36∽	930∽	5∽	*Ut. 20 gr. pin. 163/4. Ref.	[*1960*]
Mésitylène (M 120) .	164	Pas azéotropisme. Assez net.				*20 : 7	*50 % : 11°. — *N. B.* : Après ébullition, il se développe une belle coloration violette très intense (due à une impureté?), disparaissant par l'alcali. Lecat.	[1961]
Pseudocumol . . .	**169**	*167,0∽	26	31	953	**11	*Ut. 45 g. 169/70. **50 : 14°.	[*1962*]
Menthène (δ 8226).	**170,5**	*164∽	33∽	42∽	940∽	10∽	*Ut. 15 g. menthène 169,5/71.	[*1963*]
Cymène (δ 8723). .	**175,3**	*170∽	34	42,3∽	961∽	†11	*Ut. 20 gr. 175/6. † Lent. sol.	[*1964*]
Carvène (δ 8585). . (F—76,7) (M 136)	**177,8**	*169,0	**40,5	49,5	985	†5,5	*Très net. **Vérifié. Varie avec pression. † Lentement soluble. — *N. B.* : Le mél. az. est homogène au-dessus de 25°∽, ou par surfusion. Il s'obt. aisément, malgré l'action chim. sensible : à chaque ébullition, la queue passe bien au-dessus de 181°5; le résidu est résineux. V. *Append.* L.	[*1965*]
Terpinène (F-70∽) (M 136)	**181∽**	*171,5	43∽	52∽	—	**7	*Assez net. **Lentement soluble. Action chimique sensible à l'ébullition. Cf. [*1965*] et *Appendice*. Lecat.	[*1966*]

Tri. É. b. *s*. (216) ou Naphtaline (218,1). — Pas azéotropisme. Très net. Lecat. [1967/*a*]

O. crésol (M 108; δ^{15} 1,0511; θ 432; *E 190,8*).

Pinène α (δ 875∽). .	155,8	Pas azéotrop.*. Action chim. lente.				5 : 2,5	*Très net. Lecat.	[1968]
Pinène β (M 136) . .	163,8	Az. douteux. Act. chim. lente, mais devenant rapide par trace acide. L.						[1969]
Mésitylène (M 120) .	164,0	Pas azéotropisme. Très net.				10 : 5	Lecat.	[1970]
Cymène (δ 8723). .	**175,3**	*175∽	Non dosé. *Ut. 30 gr. cy. 175/6.			**10 : 6**	Refaire. Lecat.	[*1971*]
Carvène (δ 8585) .	**177,8**	*175,35	25	30	901	4	*Très net. L. Action chimique lente en l'absence d'acide, sinon très rapide. (Voir l'*Appendice*).	[*1972*]
Terpinène (M 136) .	**181∽**	*178	27∽	32∽	—	4,5	*Assez net. L.	[*1973*]
Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Très net !					Lecat.	[1974]

Paracrésol (M 108; δ^{15} 1,039; θ 426; F 36; *E 201,8*).

Carvène (δ 8585). .	**177,8**	*177,7	99∽	Act. ch. sens. Cf. *App.*	3 : 1∽	*Ut. 40 gr. c. 177,6/,9.	[*1975*]
Tri. É. b. *s*. (M 182) .	**216**	*201,5	96∽	*Peu net. Ut. 5 gr. tri. Refaire en >. Lecat.			[*1976*]
Naphtaline (F 80) . .	218,1	Pas azéotropisme. Net.				Lecat.	[1977]

Conclusions. — 13 cas d'az. Il semble qu'ici comme ailleurs, les hydrocarbures se comportent assez différemment suivant qu'ils sont saturés ou non. La fonction « double soudure » exalterait l'écart az., comme le montrent nettement les systèmes : [*1957*], [*1960*], [*1965*], [*1966*], [*1972*], [*1973*]. — La chute de temp. à la mixtion est toujours considérable, mais il importe de noter que toutes les expériences ont été faites à une temp. où les phénols sont solides. Il faudrait donc recommencer ces mesures. Quant aux données relatives à la variation de volume, elles sont aussi insuffisantes et devraient être complétées.

Opérer sur ; *phénol* (*181,5*) et P. b. (158), camphane (160,5), décane *n*. (173), carvomenthène (174), terpinolène (185), Ā. b. (193); *o. crésol* (*190,8*) et menthène (170,8), terpinolène (185), Ā. b. (193); *p. crésol* (*201,8*) et cymène (175,3), terpinène (181), terpinolène (185), Ā. b. (193), dihydronaphtaline (212); *m. crésol* (*202,8*) et terpinène (181), terpinolène (185), Ā. b. (193), dihydronapht. (212), tri. É. b. *s*. (216); *É. ph. o* (*207∽*) et Ā. b. (193), dihydronapht. (212), tri. É. b. *s*. (216), naphtaline (218,1); *mésitol* (*219,5*) et naphtaline (218,1).

288. Hydrocarbures et Substances diverses.

Pipéridine (M 85; δ 881; θ 45,9; F —17; *E 105,7*) (L.).

Toluène (F —94,5) . | 110,7 | Pas azéotropisme. Utilisé 5 gr. pipéridine. Refaire en >. Lecat. [1978]

Sn Cl⁴ (M 260,3; δ 2,27825; θ 318,7; π 36,95; F —29∽; *E 113,85*).

B. (M 78; F 5,43). .	80,2	Points des isoth. de 30°, 100°, 125°. Pas az. Quand la temp. s'élève, l'isoth., positive, se rappr. de sa corde [cf. n° **41**, p. 48]. La mixt. abs. beaucoup chal. Schulze, *al.* [*591*].						[1979]
M. R. hexane (δ 78).	101,8	Pas azéotropisme. Très net.				90 : 0,5	Lecat.	[1980]
Toluène (π 41,6). . (δ 88418)	**110,7**	*109,15	**52	28	†1,363	†† 1,6	*Très net. ** Dos. par l'eau. † Grande dilat. ! †† 33 % : 1,2. — *N. B.* Le mélange se conserve bien. L.	[*1981*]

Pyridine (M 79; δ 1,00302; θ 344,2; F —42,0; *E 115,5*).

Benzène (δ 90006). . (θ 288,5; π 47,9)	(80,2)	Chaleur de mixtion en calories : Timofeëv [*625*]. — Chute de temp., dilatation < 0,3 % : Baud [*Bull. Soc. chim. France* (4) 7 (1910), p. 117].	[1982]
Heptane *n*. (θ 226,9).	98,45	Chaleur de mixtion en calories : Timofeëv [*625*].	[1983]
Toluène (F —94,5) .	110,7	Pas azéotropisme. Net. Étudier les phénomènes de mixtion ! Lecat.	[1984]



OPÉRER SUR : *tétra. M. méthane* (*9,3*) et oxychl. C (8); *di. P̄* (*58,5*) et sélén. M (58,2), M. carbylam. (59,6); *diallyle* (*60,2*) et C N Br (61,3); *b.* (*80,2*) ou *R. hexane* (*80,75*) ou *R. hexadiène 1.3.* (*80,8*) ou *R. hexène* (*82,75*) et É. carbylam. (78,1), M. pyrroline (79,5), tellur. M (82); formaldoxime (84); *isoheptane* (*90,3* et dichloracétald. (89). pyrroline (90,5), *heptane n.* (*98,45*) ou *M. R. hexane* (*101,8*) et chl. cacodyle (100); *di. B̄* (*108,5∞*) et sélén. É (108); *R. heptane* (*117,5*) et pyridine (115,5), cyanocarb. É (115,5), alcool. chloral (116), thioacét. E (116,6), thiazol (116,8), pyrazine (117,5); *É. b.* (*136,15*) et acétoxime (135,8), tellur. É (137,5); *xylène o.* (*142,6*) ou *φ éth.* (*145,7*) et pyrazoline (144); *pinène α* (*155,8*) ou *P. b.* (*158*) et pentafl. Sb (155), lutidine α (155,5); *di. Ā* (*160,25*) et thiocarb. E (161,5), tropidine (162); *carvène* (*177,8*) et collidine α (178,5); *terpinène* (*181*) ou *terpinolène* (*185*) et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184); *Ā. b.* (*193*) et acétylph. (193) ; *dihydronaphtaline* (*212*) et propionamide (213); *tri. É. b. s.* (*216*) et butyramide (216).

289. Nitriles et Oxydes.

OPÉRER SUR : *formon.* (*26*) et furane (31,7), ox. E (34,6); *acéton.* (*81,6*) et ox. pentaméth. (81,5); *propion.* (*97,1*) et acétal (104,5); *butyron.* (*118,5*) et ox. E, Ā (112), B̄ (122∞); *capron.* (*155*) et acétal (153,85); *benzon.* (*191,3*) et ox. M, isobornyle (192,2); *n. malon.* (*218,5*) et éther M. terpinéol (216), id. thymol (216,5); *cyanure benzyle* (*232*) et safrol (232), anéthol (233,8).

290. Nitriles et Phénols.

OPÉRER SUR : *benzon.* (*191,3*) et o. crésol (190,8); *n. malon.* (*218,5*) et mésitol (219,5); *cyanure benzyle* (*232*) et thymol (233∞).

291. Nitriles et Substances diverses.

OPÉRER SUR : *acéton.* (*81,6*) et M. pyrroline (79,5), tellur. M (82), formaldoxime (84); *propion.* (*97,1*) et thioacét. M (95,5), chl. cacodyle (100); *butyron.* (*118,5*) et thioacét. E (116,6), thiazol (116,8), pyrazine (117,5); *capron.* (*155*) et lutidine α (155,5); *benzon.* (*191,3*) et acétylphénol (193); *n. malon.* (*218,5*) et butyramide (216); *cyanure benzyle* (*232*) et chloranilines *p.* (231,5), *m.* (232∞).

292. Oxydes entre eux (LECAT).

Ox. É. . .	Ox. M. P. . .	34,6	38,9	Pas azéotropisme. Très net.	90 : 0,1∞	L.	[1985]
Ox. M. P.	Méthylal . . .	38,9	42,25	Pas azéotropisme. Assez net.	80 : 0,5	L.	[1986]
Phénétol	**Ox. Ā . . . .**	**171,5**	**172,7**	***170∞** | Non dosé. *Ut. 25 gr. ox.	**70 : 1∞**	Ref. L.	[*1987*]
Éther M. *p.* crésol; Cinéol		175,3	176,3	Azéotropisme douteux. Ut. 35 gr. éther 175,1-176. Ref.			[1988]
Safrol . .	Anéthol . . .	232	233,8	Azéotropisme douteux. Refaire.	60 : 1,3	Ut. 60 gr. s.	[1989]

CONCLUSIONS. — Un seul cas d'az. Bien que les expériences soient insuffisantes, on pourrait conclure que pour la fonction oxyde comme pour les autres, la parenté étroite entre les constituants est une circonstance défavorable à l'az. La mixtion ne donne lieu d'ailleurs qu'à une faible chute de température.

OPÉRER SUR : furane (31,7) et ox. É (34,6); ox. É, P (63,6) et ox. tétraméth. (67); ox. t. (67) et M, B (70,5); ox. P (90,7) et M, Ā (90,9); ox. M, benzyle (170,5) et éther M. crésol *o.* (171,3), phén. (171,5); pinol (183,8) et ox. E, benzyle (185∞); éther É. *m.* crésol (192∞) et ox. M, isobornyle (192,2); ox. E, isob. (203,5) et vératrol (205,5); ox É, bornyle (206∞) et méthylal Ā (207,5).

293. Oxydes et Oxydes-Phénols.

OPÉRER SUR : *gayacol* (*205,1*) et ox. É, isobornyle (203,5), vératrol (205,5), methylal Ā (207,5); *guéthol* (*216*) ou *créosol* (*221,5*) et éther di. M. résorcine (214,5), éther M. terpinéol (216), id. thymol (216,5).

294. Oxydes et Phénols.

Cinéol (*176,3*) et Phénol (181,5). Pas azéotropisme. Assez net. Mixtion? LECAT. [1990]

Ox. M, isobornyle (*192,2*) et *o.* crésol (190,8). — Az. (?) de seconde espèce. Voir *Table II*.

OPÉRER SUR : *pinol* (*183,8*) et phénol (181,5); *éther É p. crésol* (*189,2*) et *o.* crésol (190,8); *ox. É, isobornyle* (203,5) et *p.* crésol (201,8); *vératrol* (*205,5*) ou *méthylal Ā* (*207,5*) et *o.* E. ph. (207∞); *éther M. terpinéol* (*216*) et mésitol (219,5); *safrol* (*232*) ou *anéthol* (*233,8*) et thymol (233∞).

REMARQUE. — Il est probable que l'azéotropisme sera de seconde espèce.

295. Oxydes et Substances diverses.

Ox. É (*34,6*) et pyridine (115,5). — Chaleur de mixtion en calories : TIMOFEËV [625]. [1990*a*]

OPÉRER SUR : *ox. éth.* (*12,5*) et CNCl (15,5); *ox. M. B̄* (*58*) et M. carbylam. (59,6); *ox. É, P* (*63,6*) et CNBr (61,3); *ox. M, B* (*70,5*) et thiophosgène (73); *ox. pentaméth.* (*81,5*) et É. carbylam. (78,1), tellur. M (82); *ox. P* (*90,7*) ou *M, Ā* (*90,9*) et pyrroline (90,5); *acétal* (*104,5*) et pipéridine (105,7); *ox. É, Ā* (*112*) et Sn Cl⁴ (113,85), acétaldoxime (114,5); *anisol* (*153,85*) et sélénoxène (154), pentafl. Sb (155), lutidine α (155,5); *ox. M, benzyle* (*170,5*) ou *phénétol* (*171,5*) ou *ox. Ā* (*172,7*) et γ collidine (170,5); *cinéol* (*176,3*) ou *éther M. crésol m.* (*177,2*) et collidine α (178,5); *pinol* (*183,8*) et sélénophénol (183,6), dithioacétone (184); *ox. M, isobornyle* (*192,2*) et acétylphénol (193); *ox. É, isobornyle* (*203,5*) ou *vératrol* (*205,5*) ou *méthylal Ā* (*207,5*) et É. acétamide (205), pyridazine (206,5), *o.* chlordi. M. aniline (206,5), *o.* chloraniline (207); *éther M. terpinéol* (*216*) ou — — *thymol* (*216,5*) et butyramide (216); *safrol* (*232*) et chloraniline *p.* (231,5∞).

296. Oxydes-Phénols et Phénols.

OPÉRER SUR : *gayacol* (*205,1*) et *p.* crésol (201,8); *guéthol* (*216*) et É. ph. *m.*, *p.* (214; 218,7), mésitol (219,5); *éther mono M. pyrocatéchine* (*241*) et pyrocatéchine.



297. Phénols et Substances diverses.

OPÉRER SUR : *ph.* (*181,5*) et collidine α (178,5); sélénoph. (183,6), dithioac. (184); *o. crésol* (*190,8*) et pyrazol (187), acétylph. (193); *mésitol* (*219,5*) et butyramide (216), acétamide (222); *thymol* (*233*∞) et chloraniline *m.*, *p.*, (232∞).

298. Autres Substances entre elles. (Voir *Table II*, liste 324).

Anhydride carb. (—79,1) et Ac. sulfurique (47). Voir : KHANIKOV, *al.* [*251*]. [1991]

— et Nitrophénol *o.* — Voir BÜCHNER [Diss. Amsterdam. 1895]. [1992]

Chlore (—37,6) et S^2Cl^2 (138). — Voir ATEN [15]. [1993]

Brome (58,75) et Iode (185,3). — Isotherme, pas az. : TERVOGT. Voir aussi : VAN LAAR [*309*]. [1994]

$SnCl^4$ (113,85) et Pyridine (115,5). — Action chimique, déjà à froid. LECAT. [1995]

Pb (1525) et Cu (2310). Se comportent comme un mél. de liq. part. misc. MOISSAN et O'FARRALLEY [*414*/5]. [1996]

Pb (1525) et Sn (2275). — Pas azéotropisme. — Voir : MOISSAN et O'FARRALLEY [*414*/5]. [1997]

OPÉRER SUR : br. nitrosyle (—2) et TeH^2 (0); $COCl^2$ (8) et COS (8,2); CNCl liq. (15,5) et $BoCl^3$ (18,2); id. et M. azide (20,5); $SiCl^4$ (57,6) et É. hydroxylam. (58); É. hydroxylam. (58) et sélén. M (58,2); M. carbylam. (59,6) et CNBr (61,3); CN Br (61,3) et COClBr (64,5); chl. sulfuryle (70) et thiophosgène (73,5); thiophosgène (73,5) et chl. thionyle (78,8); chl. thionyle (78,8) et $SiCl^3Br$ (80); $SiCl^3Br$ (80) et i. phosphonium (80∞); É. carbylam. (78,1) et M. pyrroline (79,5); tellur. M (82) et formaldoxime (84); pyrrolidine (88) et dichloracétald. (89), pyrroline (90,5); $BoBr^3$ (90,5) et pyrroline (90,5); ac. thioacét. (93) et thioacét. M (95,5); pipéridine (105,7) et sélén. É (108); acétaldoxime (114,5) et pyridine (115,5), cyanocarb. É (115,6); pyridine (115,5) et cyanocarb. É (115,5), alcool. chloral (116); thioacét. E (116,6) et thiazol (116,8); PSCl (125) et $SiClBr^3$ (127); $SiBr^4$ (153) et SbF^5 (155); thiocarb. É (161,5) et tropidine (162); $SiCl^2I^2$ (172) et PBr^3 (173); $AlCl^3$ (183) et anhydr. isobut. (183∞); sélénophénol (183,6) et dithioac. (184); $SiBr^3I$ (192), POBr (193), acétylphénol (193); E. acétamide (205) et pyridazine (206,5); décahydroquinoléine (206,5) et *o.* chlordi. M. aniline (208,5); 2 *à* 2 : ald. *p.* br. salicyl. (218∞) et $SiHI^2$ (220∞), $AsBr^3$ (221), $SbCl^3$ (223∞); $TiBr^4$ (230) et chlordi. M. aniline *p.* (230,5); di. M. sulfone (237) et quinoléine (238,5).

299. Systèmes de gaz (aisément liquéfiables) (1).

Éthane (*E* —*93*; 28 sous 45 atm.) (M 30) (θ 32,16) (π 48,86) (F —177,5)
et *Ox. azoteux* (M 44; θ 38,8; π 77,5; F —102,3; *E* —*89,8*; 15 sous 45 atm.) ⟶ 12°8 sous 45 atm. Conc. az. : 80 % N^2O. KUENEN [*288*a, *291*, *294*/5], HARTMAN [*212*, *214*], SCHEUER [*558*]. [*2003*]
Ac. chlorhydrique (M 36,5; θ 52,0; π 83,0; *E* —*82*; 25 sous 48 atm.) ⟶ 15° sous 48 atm. Conc. az. : 52 % moléc. ac.; 55 % à 25°4. Il y a T.C.V. minimée. QUINT [*458*/*9*]. [*2002*]
Anhydr. carbonique (M 44; θ 31,55; π 72,9; F —57; *E* —*79,1*). — Az., trouvé par interpolation (les pressions étant connues à différentes temp.). Étude de la courbe des maximés de tv. sur la surface (*p*, *t*, *x*). La conc. az. (*x* = 55) est à peu près la même que la conc. minimant la T.C.V. KUENEN [*291*, *294*/5]; id., *al.* [*302*, pp. 124/32]. [*2000*]

Ox. azoteux (*E* —*89,8*) et *Anh. carb.* (*E* —*79,1*). — Une seule ligne Gibbs—K. : CAUBET [*84*, *86*]. [*2001a*]

Ac. chlorhydrique (*E* —*82*) (M 36,5) (θ 52; π 53) et *Anh. carb.* (M 44; θ 31,55; π 72,9; *E* —*79,1*). — Isoth. Pas az. : ANSDELL [*13*, p. 116], DORSMAN [*125*]. [2001]
Ox. M (M 46; θ 127,1; π 53; *E* —*23,65*). Voir *Table II*.

Anhydride carbonique (*E* —*79,1*) (M 44) (θ 31,55) (π 72,9) (F —57)
et *Chl. M* (M 50,5; θ 143; F —103,6; *E* — *23,7*). — Isoth. rectiligne : HARTMAN [*212*/4], KUENEN [*287*/*91*; *296*], ZAWIDZKI [*726*; *730*], BRINKMAN [*46*]. — Il y aurait 1 maximé et 1 minimé. suivant CAUBET [*76*, *80*, *82*/*3*, *85*]. [1999]
Anhydr. sulfureux (M 64; θ 157,2; π 78,0; F —72,7; *E* —*10*). — Voir BLÜMCKE [*38*/9], PICTET [*442*], DOLEZALEK [*112*, p. 203]. Pas az. Isoth. +. Le théorème de Gibbs-Duhem aurait lieu : CAUBET [77, *80*, *82*/7]. [1998]

Ac. bromhydrique (*E* —*73*) (M 81; θ 91,3) et *Hydrogène sulfuré* (M 34; θ 100; π 90; F —86; *E* —*65,3*). — Isoth. Pas combinaison : STEELE, *al.* [*610*], BAGSTER [*16*]. [2007]
Anhydr. sulfureux (M 64; θ 157,2; π 78,0; *E* —*10*). — Isoth. : STEELE [*610*]. [2006]

Hydrogène sulfuré (M 34; θ 100; π 90; F —86; *E* —*63,5*) et *Ac. iodhydriq.* (M 127,5; θ 150,7; *E* —*34*∞). Isothermes : STEELE [*610*]. [2008]

Chl. M (M 50,5; θ 143; F —103,6; *E* —*23,7*) et Anhydr. sulfureux (*E* —*10*). — Diverses isoth. auraient 2 maximés et 1 minimé. La surface (*p*, *t*, *x*) aurait une courbe de maximés et une de minimés : CAUBET [*78*, *80*, *82*/*6*, *87*, a, b.]. Cf. KUENEN [*293*]. [*2004*]

Ox. M (M 46; θ 127,1; π 53; *E* —*23,65*) et Anhydr. sulfureux (M 64; θ 157,2; π 78,0; E —72,7; *E* —*10*). — Tension de vapeur. Il y a combinaison : BRINER, *al.* [*45*]. [2005]

OPÉRER SUR : BoF^3 (—117) et SiH^4 (—114); N^2O (—89) et PH^3 (—85); AsH^4 (—54,8) et fl. sulfuryle (—52); NH^3 (—33,5) et fl. thionyle (—32); CN (—20,7) et SbF^3 (—17,5∞); SbF^3 (—17,5∞) et CF^4 (—15); SO^2 (—10) et SiH^4 liq. (—7).

---

(1) *N.B.* Pour cette liste la numération des systèmes n'a pas lieu suivant l'ordre de grandeur croissante. La classification procède par ordre inverse de volatilité du constituant le plus volatil.

TABLE II

AZÉOTROPISME DE SECONDE ESPÈCE

Température d'ébullition maximée.

Tension de vapeur minimée.

300. Acides et Amines.

Ac. chlorhydrique (M 36,5; θ 52,0; π 83,0; *E* — *84*).

Aniline (M 93). . . | **184,35** | ***244,8** | (**27,5∽**) | **49,2** | *C'est-à-dire 7° plus haut que le chlorhydrate. — Leopold [*341; 342*, p. 70]. Isobare de 760 mm., tracée avec grande précision [pp. 84/7]. — Tiebackx détermine des points de l'isobare, mais non le maximé. **[2009]**

Ac. form. (M 46; δ_4^{20} 1,220; F 8,5; *E 100,75*).

Tri. M. am. (*E* 3,5) . (M 59; θ 160,5) | « 9 » S. 16 mm. | 179 95,5 | 24,5∽ | 29 | *N. B.* — La conc. max. ne varie pas avec la temp. et il y a combinaison intégrale. André [*10, 12*]. **[2010]**

Aniline (184,35), di. M. aniline (194,05). Pas azéotropisme. Gardner [*176*]; Lecat. **[2011/2]**

Ac. acét. (M 60; δ_4^{16} 1,0543; δ_4^{0} 1,0697; θ 321,6; π 57,7; F 16,68; *E 118,5*).

Tri. M. am. (*E 3,5*) . (M 59; π 41) | « 9 » S. 37 mm. | 150-154 80-81 | 20∽ | 20 | *N. B.* | La conc. max. ne change pas avec la pression et il y a combin. intégr. — *N. B.* : *E* (ac.) 118. André [*10,12*].

Tri. É. am. (M 101). | 89 | 162 | 12,5∽ | 20 | Gardner [*176*]. **[2013/4]**

Aniline (M 93) . . . (δ 1,0389) (θ 425,65) | (184,35) | Pas az. — Gardner [*176*]. — Mixtion : contraction de 0,9 à 0,5 %; il y a combinaison. Baud [*Bull. Soc. chim. France* (4) 7 (1910), p. 117]. — Voir aussi : Faust [*163*] (viscosité). **[2015]**

Di. M. aniline. . . . | (194,05) | Pas azéotropisme. — Gardner [*176*], André [*10 1*]. **[2016]**

Diphénylamine . . . | Voir : Raoult. **[2017]**

301. Acides et Cétones.

Dosage volumétrique par un alcali.

Ac. chlorhydrique (M 36,5; θ 52,0; π 83,0; *E* — *82*).

Acétone (θ 232,6) . . | (56,2) | Voir : | Gardner [*176*]. **[2018]**

Ac. form. (M 46; δ_4^{15} : 1,2256; F 8,5; *E 100,75*) (Lecat).

Acétone (M 58) . . . | 56,2 | Pas azéotropisme. Isobare positive. Très net! Lecat. **[2019]**

M. É. c. (δ 8255) . . | 79,6 | Pas az. Isobare positive. | 50 : -2,5∽ | *Très net. L. **[2020]**

Di. É. c. (δ 8335). . | **102,2** | ***105,4** | ****33** | **48** | **†972** | ***†—3,5** | *Très net. **Dosé par arc de courbe de densité. La conc. semble varier avec la pression. † Contraction. *† 55 % : —3°7. — *N. B.*: Action chimique sensible à l'ébullition; les dernières gouttes passent toujours vers 112°. **[2021]**

M. P. c. (δ 8264). . | **102,25** | ***105,3** | **32** | **47** | **†975** | ****—3,5** | *Net. † Contraction. **60 % : —3°3. Action chimique très sensible à l'ébullition; les dernières gouttes distillent vers 115°. **[2022]**

Ac. acét. (M 60; δ 1,0697; θ 321,6; π 57,7; F 16,68; *E 118,5*).

Acétone (M 58) . . . | 56,25 | Visc. : Faust [*163*]. — Chal. de mixt. : Timofeëv [*625*]. *N. B.* δ linéaire. **[2023]**

M. É. c. (δ 82550) . . | 79,6 | Pas azéotropisme. Isobare positive*. | 95 : —0,6 | *Très net. Lecat. **[2024]**

Di. É. c. (δ 8335) . . | 102,2 | ? 118,6 | Az. dout. Act. chim. lente. | 95 : —0,7 | Ut. 5 gr. di. É. c. Ref. L. **[2025]**

Ox. mésityle (δ 879∽) | 130,5 | Azéotropisme douteux. Ut. 10 gr. ox. mésityle 130-130,5. Ref. Lecat. **[2026]**

Benzophénone. . . . | Étude ébullioscopique. Voir : | Raoult [*466*]. **[2027]**

Ac. prop. (M 74; δ 1,0168; θ 326,8; F—22∽; *E 140,7*) (Lecat).

Acétylacétone . . | **138** | ***144** | **70∽** | **76∽** | — | **70 : —2,5** | *Net, malgré act. ch. sens. **[2028]**



Ac. but. (M 88; ♁ 9786; *E 163,5*) (Lecat).

R. hexanone (M 98)	**156,7**	***164,5**	Non dosé.	**80** : **—1,3**	*Assez net. L. [2029]

Ac. isoval. (M 102; F —38,0; *E 176,5∽*) (Lecat).

M.hexylc.(F—20∽)	**173**	***178∽**	Non dosé.	**70:—1,5∽**	*Ut. 20 gr. ac. 176/,7. [2030]

Ac. caproïque (M 116; ♁ 9438; F —7; *E 204,5*) (Lecat).

Acétophénone . .	**202**	***206,5**	**70∽**	—	**†976∽**	Négat.	*Assez net. † Contract. [2031]
Camphre (M 152) .	**208,9**	***210**	Non dosé. *Peu net. Ut. 5 gr. acide. Refaire. L. [2032]				

Ac. benzoïque (*249,5*) et Acétone (56,25). — Voir Raoult [*466*, p. 344 ; *471*]. [2033]

Conclusions. — 7 cas d'az. (du second genre). L'écart maximé est 3°3. La mixtion détermine un dégagement de chaleur très sensible (la temp. s'élève parfois de 3°5) et produit une contraction notable.

Opérer sur : *ac. form.* (*100,75*) et biacétyle (87,5), M.P̄.c. (94), pinacoline (106∽), M.B̄.c. (116,85); *acét.* (*118,5*) et biacétyle (87,5), M.P.c. (102,25), pinacoline (106∽), M.B̄.c. (116,85), E.P.c. (123); *acryl.* (*140,5*) ou *prop.* (*140,7*) et R. pentanone (130,3), ox. mésityle (130,5), M.Ā.c. (144), di P.c. (144); *isobut.* (*154,35*) et acétylac. (138), M.Ā.c. (144), di P.c. (144∽); *but.* (*163,5*) et valérone (166∽), M.hexylc. (173); *isoval.* (*176,5*) et É.acétylac. (178,5), R.heptanone (179,5); *isocapr.* (*199,7*) et fenchone (193∽), acétonylac. (164,3), phorone (198), acétophénone (202); *capr.* (*204,5*) et phorone (198), menthone (207∽); *hexahydrobenz.* (*232,5*) et B.φ.c. (229,5), dibenzylc. (230), M.nonylc. (232), P̄.benzylc. (234,5), benzylac. (235,5), carvénone (236∽).

302. Acides et Eau (Cf. *Table 1*, liste 15).

N. B. — La concentration indiquée est celle de l'eau.

Fluorhydrique . . | Il se form. l'hydrate $HF, 2H^2O$ (64,3 % d'eau) : **ac. «quadrhydraté»** Bineau [*35*, pp. 272/3].

(M 20)	**19,4**	**120**	**63**	**65,4**	Sous pression de 760 mm.
(F — 92,3)	—	A 15° :	(67)	69,8	Pas d'hydrate. Roscoe [*523*, pp. 218/20; *525/8*].

Voir aussi Alluard [*4*], Gore [*200/1*]. — *N. B.*—Les courbes (*p*, *t*) des constituants ne se rencontrent pas. La conc. en eau augmente, la temp. croissant (contrairement à ce qui a lieu pour les 3 ac. suiv.) [2034]

Chlorhydrique . . | Azéotropisme constaté vaguement par : | Dalton [*105*].
(M 36,5) Il se formerait l'hydrate $HCl, 6H^2O$ (79,8 % d'eau); ac. chl. « sédécihydraté », « duodécihydraté ». | Bineau [*35*, pp. 257/62].

(θ 52,0)					
(π 83,0)	**-80 ; -84**	**110**	**79,76**	**88,9**	Sous 760 mm. Isotherme.
(F — 111,3)		—	(76,8∽)	85,9	Sous ≠ 760 mm. — Pas d'hydrate.
		147∽	(81∽)	90,2	S.2500 mm.Roscoe [*523*,pp.213/4;*525/8*],*al.*[*530/2*].

Voir ensuite : Deicke [*106*], Topsøe [*626/7*], Calm [*67*], B. Roozeboom [*500*] (Hé à haute pression), André [*9/10*], Allan [*2*], Pickering [*439a*], Duhem [*147*, pp. 259/60], Dolezalek [*112*], Gahl [*175*], Rayleigh [*474*, p. 531], Rupert [*534*, pp. 857/65] (isobare et densités), Mariller [*383*]. — La conc. az. en eau augmente, la temp. croissant : Vrevskij [*650*; *653*; *654*, pp. 566/7]. — *N. B.* : Il y a un domaine de démixtion. — Les courbes (*p*, *t*) des constituants ne se coupent pas. [2035]

Bromhydrique . . | Az. 126° sous 750 mm. On aurait l'hydrate $HBr, 5H^2O$ (53,7 % eau), ac. bromhydrique « décihydraté ». Bineau [*35*, pp. 262/4].

(M 81)					
(θ 91,3)	**—73**	**126**	**52,5**	**83,1**	Sous 760 mm.
	—	16	(49∽)	80,8	Sous certaine pression ≠ 760 mm.
	—	153	(54∽)	84	Sous 1952 mm. | Roscoe [*523*, pp. 214/7 ; *525/8*],

Isoth. de —25°, 0° ; isobare : B. Roozeboom [*501/4*] (Hé à haute pression). — Voir aussi : Konovalov [*279*], Topsøe [*626/7*], Calm [*67*]. — Variation de la conc. de la vapeur et az., la temp. s'élevant : Vrevskij [*650* ; *653* ; *654*, pp. 566/7]. — *N.B.* Même remarque que pour HCl. [2036]

Iodhydrique . . . | **Az. 128°.** Il se formerait l'hydrate $HI, 5H^2O$ (43,74 % eau), « ac. undécihydraté » : Bineau [*35*, pp. 266/7].

(M 127,5)					
(θ 150,7)	**—34**	**127**	**43**	**84,3**	Sous 774 mm.
	—	100	(42)	83,6	Sous 270 mm.
	—	19	(40,3)	82,3	— | Roscoe [*523*, pp.217/8 ; *525/8*];

Voir aussi : Berthelot [*27/9*]. — La conc. en eau diminue quand la temp. s'élève : Vrevskij [*650*, *653/4*]. *N.B.* : Les courbes (*p*, *t*) des constituants se coupent. [2037]

Sulfurique (SO^3). . | Voir déjà : Regnault [*476*], Marignac [*372/81*], Kirchhoff [*254/5*].

(M 80)	**47**	**338**	(19∽)	**50,8**	Phén. de mixtion ? | Roscoe [*523*, p. 212 ; *525/8*].

Voir ensuite : Hämmerle [*209/10*], Brown [*50*], Lunge [*351*], Gerlach [*183*, p. 529 ; *184/a*], Dieterici [*107*] (tv. de l'acide est négligeable par rapport à celle de l'eau). — A 80° et pour 50 % molec. la tv.



minimée serait nulle : KNIETSCH [256]. — RAYLEIGH [174, p. 534], BRIGGS [44], BURT [56/9]. — Constantes pour divers points d'ébullition : HACKER [206/7]. — J. N. BRÖNSTEDT (1910). — Relation entre la conc. du liquide et les tv. totale et partielles : VAN DER WAALS [655, 657]. — ***N.B.*** : Le « maximé » sur l'isobare est un point anguleux, à angle très aigu ; sur l'isoth. aussi le minimé est bien marqué. Les courbes (*p*, *t*) des const. ne se coupent pas. Ici il est évident qu'il y a addition. **[2038]**

Nitrique . . . . . | Voir déjà : DALTON [105], MICERLICH [410/2], BINKAU [35].
(M 63) | **86** | **120,5** | **32** | **62,2** | Sous 735 mm.
(F —47) | | | 31,4 | 61,6 | Sous 1220 mm. | Conclusion : pas de combinaison définie.
| | | 33,3 | (63,7) | Sous 70 mm.
| | A 13° | 35,8 | 66,3 | R, *al.* [530/2], R. [523, p. 204/12; 525/8]; cf. B. [50].
| | 123 | 32 | (62,2) | DUHEM [147, p. 260]. **[2039]**

Formique (M 46). . | « **99,9** » | **107,1** | **22,5** | **43,3** | Sous 760 mm. | La conc. en eau diminue quand
(δ_4^{15} : 1,2256) | | 134,6 | (16,5∽) | 34,1 | Sous 1830 mm. | la pression augmente : ROSCOE
(δ_4^{20} : 1,220) | | A 15° : | (40) | 63 | [525, p. 320/3; 527]. Voir ensuite : CHANCEL [88/90],
(F 8,5) | DUCLAUX [132/4 ; 132, p. 323], CALM [67], GERBER [181], KAHLBAUM [245], SOREL [602], HOMFRAY [227; 228, p. 1436] (pouvoir réfr. moléc.), TSAKALOTOS [631], FAUCON [162]. — Isoth. : à 100° : $p_1 : p_2 = 1,03$; étude mathématique de la variation de conc. quand la pression augmente : KONOVÁLOV [271, 273, 279]. — KAHLBAUM [249, p. 49] trace l'isoth. mais sans grande précision ; pas d'inflexion. — Variation de la conc. de la vapeur et de la conc. az. pour diverses temp. : VREVSKIJ, *al.* [654, p. 567/9]

| **100,75** | **107,3** | **22,5** | **43,3** | **1,2** | ? | Les constituants peuvent se séparer en distillant leur mélange en présence de M. É. c. On a ainsi, pour obtenir de l'ac. form. anhydre, un procédé meilleur que celui de l'ac. oxalique. LECAT. — *N. B.* : La courbe de densité n'a pas d'extrémé (CROSSLEY). — La chaleur spécifique du système est inférieure à celle donnée par la règle des mélanges : LÜDEKING (1900). — La courbe de congélation (KREMAN, 1907) ne présente aucune particularité annonçant qu'il y ait combinaison. — L'az. est ici probablement causé par la dissociation électrolytique presque totale de l'acide (ATEN). **[2040]**

Perchlorique . . . | **110** | **203** | **28,4** | **32** | Phénom. mixtion? | ROSCOE [524, pp. 351/4; 529], BUTLEROV [63/4]. — *N. B.* : Les courbes (*p*, *t*) des constituants ne se rencontrent pas. **[2041]**

303. Acides et Oxydes. (Voir *Table I*, liste 18.)

Ac. chlorhydrique (M 36,5 ; θ 52,0 ; π 83,0 ; *E* —*81*).

Ox. M (θ 127,1 ; M 46) | **—21** | **—2** | **61** | **(66)** | Phén. de mixtion? | FRIEDEL [170/1].
Pour toutes les temp. accessibles, les isoth. ont un minimé bien marqué, qui subsiste jusque dans le domaine critique. La courbe critique n'aurait pas de maximé (ce qui est douteux, à cause des actions chimiques) : KUENEN [292]. — Voir aussi : WEGSCHEIDER [688/9], HARTMAN [213].
| **—23,65** | ***—1,5** | **60** | **65** | Phén. de mixtion? | *Net. LECAT. **[2042]**

304. Acides et Substances diverses (cf. liste 21).

Ac. formique (M 46 ; δ_4^{20} 1,220 ; F 8,0 ; *E 100,7*).

Pyridine (M 79) . . | 117,5 | 149 | Voir : | GARDNER [176]. *E* (ac.) : 100°.
(δ 1,00302) | 116,7 | 149 | (18∽) | 27,2 | *N. B.* : 5 moléc. d'acide pour 2 de pyridine.
(F— 42,0) | — | 74-75 | (18,8) | 28,4 | Sous 36 mm. | ANDRÉ [9/11].
(θ 344,2) | Voir aussi CARVETH [73], ZAWIDZKI [726]. — Mixtion : contraction entre 0,9 et 0,5 %. Combinaison. BAUD [*Bull. Soc. chim. Fr.* (4) 7 (1910), p. 117].
| **115,5** | ***148,8** | Non dosé. | Phén. de mixtion? | *Net. LECAT. **[2043]**
***Picoline α** (M 93). | 134 | 158 | 25 | *= M. pyridine 2. | GARDNER [176].
(δ 965) | **131,5∽** | ***157** | Non dosé. Ut. 11 gr. picoline. | *Net. LECAT. **[2044]**
Quinoléine (θ > 520) | 238,5∽ | | Pas azéotropisme. | GARDNER [176]. **[2045]**

Ac. acét. (M 60 ; δ_4^{15} 1,0543 ; δ_4^{0} 1,0697 ; θ 321,6 ; π 57,7 ; F 16,68 ; *E 118,5*).

Pyridine (M 79) . . | «117,5» | 3 mol. ac., 2 pyr. Décomp. part. à l'ébull. GARDNER [176]; cf. DALTON [104].
(δ 1,00302) | «116,7» | 139-140 | (33,5) | 40 | ANDRÉ [9/11]. — *N. B.* : *E* (ac.) : 118,1.
(F— 42,0) | — | 80,05 | (43∽) | 50 | (Tv. : 85 mm.). L'isoth. de 80°05 (16 points) est du type 4 du n° **40** du texte (2 inflexions) ; $p_1 : p_2 = 1,16$; dosage par courbe indice réfraction. Équ. de Duhem-Margules est satisfaite : ZAWIDZKI [726]. Méthode d'intégration graphique approximative pour décomposer, à l'aide de cette équ., l'isoth. totale en isoth. partielles : BOSE [41, p. 355 ; 42, pp. 481/2]. La courbe de densité et la courbe de viscosité ont chacune un maximé : TSAKALOTOS [*B. Soc. ch. Fr*

(4) 3 (1908), p. 243] (il en est de même dans le cas de l'ac. but.). — Tv. et viscosité : FAUST [*163*]. Voir aussi WORLEY [*692*].

	115,5	*__139,7__	**35**	**42∽**	Phén. de mixtion?	*Net. **LECAT.**	[*2046*]
Picoline α	**134**	**146**	**40**			**GARDNER** [*176*].	
(M 93; δ 965)	**(131∽)**	145	—			**ZAWIDZKI** [*726*].	[*2047*]
Quinoléine	**(238,5∽)**		Pas azéotropisme.			**GARDNER** [*176*].	[2048]

Ac. prop. (M 74 ; δ 1,0168 ; θ 326,8 ; F — 22∽ ; *E 140,7*).

Pyridine (M 79) . .	Voir : ERLENMEYER [*158*], ZAWIDZKI [*726*].					
(δ 1,00304)	117,5	149	[*N. B.* : *E* (ac.) : 140°].			GARDNER [*176*].
(F — 42,0)	116,7	150 1	31,5	33	2 moléc. d'ac. pour 1 de pyridine ∽.	
(θ 344,2)	—	61	37∽	38,5	Sous 15 mm	
	Sous pression suffisamment faible, pas azéotropisme. ANDRÉ [*9 11*].					
	115,5	*__150,8__	Non dosé. Étudier phén. mixtion !			*Net. **LECAT.** [*2049*]
Picoline α (M 93). .	**131∽**	**164∽**	Non dosé. Ut. 4 gr. picoline. Refaire en plus gr. **LECAT.**			[*2050*]
Quinoléine (F—22,6)	238,5∽		Pas azéotropisme. Très net.			**LECAT.** [2051]

305. Acides halogénés et Éthers-sels.

Form. M M 60 ; δ 1,00319 ; θ 214 ; π 59,25 ; *E 31,9*).

Ac. chloracét	(186,5∽)	Isotherme négative, à peu près rectiligne ;	[2052]
Ac. dichlorac. (F 4∽)	(190)	— — un peu plus courbée ; KONOVÁLOV [*277 8, 281 2*].	[2053]
Ac. trichloracét. . .	(196)	— — plus courbée encore ;	[2054]

CONCLUSION : Le système est d'autant moins idéal que l'acide est plus halogéné.

306. Acides halogénés et Oxydes (Voir *Table I*).

Ox. É (M 74 ; δ 73625 ; θ 193,8 ; π 35,6 ; F — 123,3 ; *E 34,6*).

Ac. chloracét (F 60∽) | (186,5∽) | Isotherme négative, à peu près rectiligne : KONOVÁLOV [*277,8, 281 2*]. [2055]

Ac. dichlorac. (F 4∽) | (190∽) | Isoth. négative, déjà plus courbée. Cet acide abaisse fort la tv. de l'éther. — Détermination de la chaleur de dissolution. KONOVÁLOV [*id.*]. [2056]

Ac. trichloracétique. | (196) | Isotherme négative, encore plus courbée ; mais pas az. KONOV. [*id.*]. [2057]

CONCLUSION : Le système est d'autant moins idéal que l'acide est plus halogéné.

307. Alcools et Aldéhydes halogénées.

° *Chloral* (M 147,4 ; δ 1,547 ; F — 57,5 ; *E 97,75*).

Alc. É (M 46 ; F — 114)	—	166,8	—	50,5	Sous 771 mm.	LEOPOLD [*340* ; *341*, pp. 364, 6].	
(θ 243,1 ; π 62,97)	**78,3**	*__116,2__	Non dosé.		Phénom. de mixt. ?	*Très net. **LECAT.**	[*2058*]
Alc. B̄ (M 74). . . .	**108,0**	**138∽**	Mixtion, 67 % chl. à 9° ——→ 84°.			**LECAT.**	[*2059*]

° Il se forme d'abord l'alcoolate de chloral. Cette action est rapide dans les deux cas.

OPÉRER SUR : *alc. M* (*64,7*) ou *É* (*78,3*) ou *P̄* (*82,45*) ou *B. 3.* (*82,55*) ou *all.* (*96,9*) ou *P* (*97,2*) et chloracétald. (85,3).

308. Alcools et Phénols (LECAT).

N. B. — Le plus fréquemment, dosage par approximations successives. Règle du point-milieu. — Pour la mixtion, les phénols ont été pris à une temp. où ils sont solides. Il y aurait lieu de prendre les mesures à une temp. où ils sont liquides.

Phénol (M 94 ; $δ^{15}$ 1,066 ; θ 419,2 ; F 42,5 ; *E 181,5*).

Alc. Ā (M 88) . . . | 131,8 | Pas azéotropisme. Isobare positive. Très net. | **LECAT.** [2060]

R. hexanol (M 100). | **160,65** | *__182,45__ | **90,5** | **90** | $δ_4^{21}$: **1,045** | **8,5** | *Très net ! — Il y a action chimique : à chaque rectification du mélange az. il se forme un produit peu volatil qui fait élever la temp. jusqu'à 220° et au delà. Cf. *Appendice*. Il est intéressant de noter (au point de vue de la préparation du cyclohexanol) que le mélange bouillant à 170° contient plus de 75 % de l'alcool. — La conc. varie avec la pression. — Comment l'az. a-t-il pu échapper à tant d'auteurs ? **LECAT.** [*2061*]

Pinacone (F 43∽).	**171,5**	*__183,8__	**70∽**	**74∽**	—	**70 : 12**	*Assez net. L.	[*2062*]
Alc. octyl. 2. (M 130)	**178,5**	*__184,65__	**50**	**58**	†9728	**14**	*Net ! †Faible cont. Cf. *App.* L.	[*2063*]
Glycol (M 62 ; δ 1,125)	**197,4**	*__199__	**22**	**15∽**	—	**11,5**	*Net. L.	[*2064*]
Linalool (δ 8869). .	**199**	*__200∽__	Non dosé. Ut. 25 gr. linalool 198-199,3. Refaire. **LECAT.**					[*2065*]
Alc. benzyl. (M 108)	**205,5**	*__206__	**7**	**8**	†**1,065**	**5**	*Ass. net. †Contraction !	[*2066*]



Bornéol (M 154). . .	211,8	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[2067]
Menthol (M 156). . .	212∽	Pas azéotropisme. Net, bien qu'opéré en petit?					Lecat.	[2068]

O. crésol (M 108; δ^{15} 1,0511; θ 432; π 45; F 31; *E 190,8*) (L.)

R. hexanol (F 23) . .	160,65	Pas azéotropisme. Isobare positive. Très net. Lecat.						[2069]
Alc.octyl.2.(δ 84∽).	**178,5**	***191,5**	Non dosé.				*Assez net. Lecat.	[2070]
Glycol (F —17∽) .	**197,4**	***199**	**†30**	**20∽**	—	**12**	*Ass. net. †Appr. succ.	[2071]
Linalool (δ 8869). .	**199**	***200,3∽**	**25∽**	**32∽**	—	**11∽**	*Ut. 20 g. lin. 198-199,3.	[2072]
Alc.benzyl.(M108).	**205,5**	***206∽**	Non dosé.			**5 : 4∽**	*Ut. 25 g. alc. 205,2',5.	[2073]
Bornéol (M 154). . .	211,8	Pas azéotropisme. Net.					Lecat.	[2074]

Paracrésol (M 108; δ^{15} 1,039; θ 426; F 36; *E 201,8*) (L.).

Alc. octyl.2. (M 130).	178,5	Pas azéotropisme. Isobare positive. Très net. Lecat.						[2075]
Propylène-glycol. . .	188,5	Azéotropisme douteux.				90 : 7∽	*Ut. 4 gr. gl. Ref. >.	[2076]
Glycol (δ 1,125) . .	**197,4**	***203**	****68**	**55∽**	Phénom. mixtion !		*Net. **Approx. succ.	[2077]
Linalool (M 154) . .	**199**	***203,5**	**<40**	**<48**	**958**	**40 : 13∽**	*Assez net. L.	[2078]
Alc.benzyl.(M108).	**205,5**	***207,0**	****38**	**38**	**†1,0575**	**†*9,5**	*Très net. **Le dosage, même	

grosso modo, est impossible par alcali. † Contraction ! †* Dissolution incomplète. — Cf. *App.* L. [2079]

Bornéol (M 154) . .	**211,8**	**>212***	**<20**	**<27**	*Ut. 30 gr. bornéol. Refaire en >. L.			[2080]
Menthol (M 156). .	**212∽**	**∽212***	Non dosé. *Ut. 20 gr. menthol. Refaire en grand ! Lecat.					[2081]

Métacrésol (M 108; δ^{15} 1,039; θ 427,0; *E 202,8∽*).

Glycol (M 62) . . .	**197,4**	***204,5**	**70∽**	**56∽**	Phén. de mixtion ?		*Assez net. L.	[2082]
Alc. benzylique . .	**205,5**	**>207***	**>35**	**>35**	—	**†35 : 9,5**	*Ut. 25 gr. alc. 205/,5 .	

Refaire en plus grand. † Dissolution lente et incomplète. Lecat. [2083]

Thymol (δ 994; θ 425,1; *E 233∽*).

Alc. M (64,7), É (78,3). — Étude ébullioscopique. Voir : Raoult [*466*]. [2084 *a*]

Conclusions. — 17 cas d'az.; ailleurs l'isobare est encore nettement positive. Pour le phénol proprement dit, ▽ = 28∽; pour les crésols, ▽ vaut 15∽; il est très probable que cette quantité décroît quand on monte dans les séries. Il se peut toutefois, et ce serait un point intéressant à vérifier, que la multiplicité des fonctions alcoolique ou phénolique ait une influence en sens inverse. — Dans les quelques cas où la densité az. a été prise, on a constaté une contraction assez forte; quant à la chute de temp. par mixtion, elle résulte de l'état solide des phénols utilisés.

Opérer sur : *phénol* (*181,5*) et alc. isohexyl. 1. (152), isoheptyl. 1. (167), 1. M. R. hexanol (168,5), furfur. (169,8), R. heptanol (185), propylène-glycol ord (188,5), octyl. *n.* (195), fenchyl. (201,2), φ. E. 2. (204), toluyliq. *o.*, *m.*, *p.* (210, 216, 217); *o. crésol* (*190,8*) et furfur. (169,8), R. heptanol (185), prop.-glycol. (188,5), fenchyl. (201,2), φ. É. 2. (204), toluyl. *o.* (210), menthol (212); *p. crésol* (*201,8*) et alc. fenchyl. (201,2), φ. E. 2. (204), toluyl. *o.* (210); *m. crésol* (*202,8*) et prop. glycol (188,5), octyl. (195), linalool (199), fenchyl. (201,2), toluyl. *o.*, *m.*, *p.* (210; 216; 217), bornéol (211,8), menthol (212), terpinéol α (219,5); *o. É. ph.* (*207∽*) et glycol (197,4), linalool (199), alc. fenchyl. (201,2), benzyl. (205,5), toluyl. *o.*, *m.*, *p.* (210; 216; 217), bornéol (211,8), menthol (212∽), terpinéol α (219,5); *méstitol* (*219,5*) et alc. toluyl. *m.*, *p.* (216; 217), carvomenthol (218,5), terpinéol α (219,5), citronnellol (225); *thymol* (*233∽*) ou *pseudocuménol* (*233∽*) ou *p. B. ph.* (*237*) et géraniol (229,5).

309. Alcools et Substances diverses (voir *Table I*).

Alc. É (78,3), P (97,2), B̄ (108) et *Ammoniac* (—*33,5*). — Isoth. négatives. Pagliani, *al.* [*432*]. [2085/7]

310. Aldéhydes et Phénols. (Lecat).

Dosage en éliminant le phénol par une solution alcaline diluée.

Furfurol (M 96; δ 1,185; *E 161,5*).

Phénol (M 94; θ 419,2) | 181,5 | Pas azéotropisme. Assez net. Ut. 3 gr. furfurol. Lecat. [2088]

Ald. benzoïque (M 106; δ 1,0636; F — 25; *E 179,2*).

Phénol (F 42,5) . . | 181,5 | *185,6 | †49 | 46 | *†1,0803 | ▲ 18,4 | *Très net. †Vérifié; par approximations success. et par alcali : la benzoïne qui pourrait se former ne gêne pas, mais l'oxydabilité de l'ald. est une cause d'erreur. *† Contraction ! ▲ Phénol solide. Lecat. [2089]

Orthocrésol (F 31) | **190,8** | *192,5 | Non dosé. Étudier les phén. de mixt. ! | *Assez net. L. [2090]

Conclusions. — Les phénols se comportent avec les aldéhydes comme avec les alcools [cf. liste **308**]. L'écart peut ici dépasser 4°. La mixtion engendre une contraction sensible et il y aurait probablement dégagement de chaleur si les constituants étaient mêlés tous deux à l'état liquide.



OPÉRER SUR : *M. furfurol* (*184*) ou *tétrahydrobenzald.* (*187*) et phénol (181,5), *o.* crésol (190,8); *succin.* (*202*) ou *citronellal* (*206∽*) et crésols *o.* (190,8), *p.* (201,8), *m.* (202,8); É. phénol *o.* (207∽), P̄. ph. (213,7); *citral* (*226*) et mésitol (219,5).

311. Aldéhydes halogénées et Cétones (LECAT).

Chloral (M 147,4; δ 1,547; F — 57,5; *E* 97,75).

M. É. c. (F—86,35).	79,6	*Pas azéotropisme.				10 : —3∽	*Très net. L.	[2091]
Di. É. c. (δ 8335) . .	**102,2**	***102,9**	**23∽**	**14∽**	†1,0525	****25** : —8	*Assez net. † Contraction!	

**50 °/o : —13°6. — REMARQUE : Impossible de récupérer par l'eau. LECAT. [2092]

OPÉRER SUR : *chloracétald.* (*85,3*) et M. É. c. (79,6), biacétyle (87,5), M. F̄. c. 94); *chloral* (*97,75*) et M. F̄. c. (94), M. P. c. (102,25); *B. chloral* (*164*, et R. hexanone (156,7); *bromal* (*174*) et M. HEXYL C. (173), E. ACÉTYLACÉTONE (178,5) R. heptanone (179,5).

REMARQUE. — L'az. de 2de espèce serait causé par l'existence de 3 atomes d'halogènes dans les aldéhydes.

312. Aldéhydes halogénées et Éthers-sels.

Chloral (M 147,4; δ 1,547; F — 57,5; *E* 97.75) (LECAT).

Form. B̄ (δ 905) . .	**98,3∽**	>100*	<55	Étudier phén. de mixtion!		*Défaut de form. Ref.	[2093]
Prop. É (δ 91245) .	**99,1**	>100,3*		Non dosé.	Dégag.ch.	*Essai sommaire.	[2094]

OPÉRER SUR : *chloracétald.* (*85,3*) et form. P (80,8), acét. P̄ (90∽), carb. M (80,5); *chloral* (*97,75*) et acét. P (101,55, but. M (102,75); *B. chloral* (*164*) et but. B̄ (157, prop. Ā (160,3), oxal. M (163,3), silic. É (165), carb. P (167∽), isoval. B̄ (168,7), isobut. Ā (168,8∽); *bromal* (*174*) et isoval. B̄ (168,7), isobut. Ā (168,8), lact. P (171,7), oxal M, E (173,7), but. Ā (178,6). — *L'az. sera bien certainement de seconde espèce dans les cas où le nom de l'éther sel est en caractères espacés.*

313. Amines et Phénols.

(1) Le dosage ne peut se faire en séparant le phénol par un alcali ou l'amine par un acide; ces procédés donnent, en effet, des résultats tout à fait inexacts; dans le premier cas, par exemple, on ne retrouve qu'une partie de l'amine. Nous avons opéré : 1° par approximations successives; 2° en entrainant l'amine par un courant de vapeur d'eau et en tenant compte du coefficient de solubilité dans l'eau. — Règle du point-milieu.

(2) La mixtion a été faite en partant des phénols à l'état solide. Il y aurait donc lieu de recommencer les mesures, en opérant à une temp. où les phénols sont liquides.

REMARQUE GÉNÉRALE. — Le contact de l'air ne colore pas les mélanges az., contrairement à ce qui a lieu, le plus souvent, pour les constituants (notamment pour l'aniline et le phénol).

Phénol (M 94; δ^{15} 1,066; θ 419,2; F 42,5; *E 181,5*).

Aniline (δ 1,0389) .	Isotherme :	(1)				(2)	KRULLA [*286*].	
(M 93; θ 425,65)	**184,35**	***186,22**	**42∽**	**42∽**	†δ^{35} : **1,034**	****—4,7**	*Très net! † Contraction!	

**58 °/o : — 4°5. — *N. B.* : Après mixtion, la masse devient très consistante. Le mél. az. est hétérogène à froid, mais homogène en dessous de 35°; le point de fusion est 28°2. LECAT. [2095]

Di. M. aniline (θ 414).	194,05	Pas azéotropisme. Très net.	50 : —0,4	LECAT. [2096]
M. aniline (θ 428,6) .	196,1	Pas azéotropisme. Très net.		LECAT. [2097]

Orthocrésol (M 108; δ^{15} 1,0511; θ 432; F 31; π 45; *E 190,8*) (L.).

Aniline (θ 425,65) . .	184,35	Azéotropisme douteux. Ut. 55 gr. crésol. Refaire en >. LECAT.						[2098]
Di. M. aniline (F 2,5)	**194,05**	***195.6**	<30	<33	δ^{15} : **973∽**	**30:—3**	*Net. L.	[2099]
M. aniline (M 107).	**196,1**	***196.7∽**	**10∽**	—	δ^{10} : **1.001**	**10:—1,3**	*Net. L.	[2100]

Paracrésol (M 108; δ^{15} 1,034; θ 426; F 36; *E 201,8*) (L.).

Aniline (π 52,35) . .	184,35	Pas azéotropisme. Très net. LECAT.						[2101]
Di. M. aniline (M 121)	194,05	Az. douteux. Ut. 60 gr. paracrésol. Refaire en plus grand. L.						[2102]
M. aniline (M 107).	**196,1**	***202,2∽**	**93∽**	Utilisé 40 gr. paracrésol. Refaire en >. LECAT.				[2103]
Toluidine *p* (F 45) .	**200,3**	***204,35**	**57**	**57**	δ$^{30}_{4}$: **1,013**†	—	*Très net! † F : 17°45.	[2104]
Toluidine *o* (F—24)	**200.7**	***204,5**	**53**	**53**	**1,037**†	**— 4**	*Très net. †Contract.!	[2105]
É. aniline (δ 975). .	**206,05**	***207.2**	**<20**	**<20**	**995**†	**20:-2,5**	*Net. † Contraction!	[2106]

CONCLUSIONS. — 7 cas d'az. Les données permettent de conclure que l'écart ne peut dépasser 3°2 et **que ∇ = 7∽. La mixtion engendre de la chaleur, même si le phénol est solide, et dans les quelques cas où la densité a été prise, on a constaté une contraction très sensible.**

OPÉRER SUR : *phénol* (*181,5*) et di. Ā. am (178), pentaméth.-diam. (178,5), benzylam. (184); *crésol o.* (*190,8*) et benzylam. (184), camphylam. (195); *crésol p* (*201,8*) et camphylam. (195), di. M. toluidine *p.* (209,5; *crésol m.* (*202,8*) et di. M. aniline (194,05), camphylam. (195), M. an. (196,1), toluidines *p.*, *o.* *m.*, (200,3; 200,7; 203∽) [*N. B.* TSAKALOTOS trace

la courbe de viscosité pour l'*o. t.*; il y a maximé et combinaison à l'état liquide], É. an. (206,05), di. M. toluidine p. (209,5); *o. É. ph.* (207∽) et E. an. (206,05), di. M. toluidine *p.* (209,5); *méstol* (219,5) et di. É. an. (216,5), P. an. (222), thymol (233∽) et mésidine (229,5).

314. Cétones et Dérivés halogénés.

Acétone (M 58; δ 8125; θ 232,6; π 52,2; F—94,3; *E* 56,25).

Chloroforme . . . | Voir déjà KONOVÁLOV [*277* 8; *281* 2].

(M 119,4) | 60—61 | 64—65 | 20∽ | (34∽) | RYLAND [*535*/8]. *N. B.* : E (ac.) : 55,5—56,5.

(θ 262,9) | 60,4 | *63,4 | 19∽ | (32∽) | *Sous 737. — THAYER [*621*]. — *N. B.* : *E* (ac.) : 55,4.

(π 53,8) | Isobare : HAYWOOD [*217*]. — Isoth. (33 points) de 35°17; pression minimée (az.) 248 mm;

(δ 1,52635) | 38 °/₀ moléc.; $p_1 : p_2 = 1,17$; dosage par courbe indice réfraction; l'équ. Duhem-Margules est satisfaite : ZAWIDZKI [*726*]. — Les courbes (*p*, *t*) des constituants se rencontrent : EBERSOLE [*156*].

(F—63,3) | 61,2 | 64,7 | 20 | (34) | Isobare | ○ | YOUNG [*703* 4, p. 74].

Mixtion : moléc. à moléc., contraction 0,23 °/₀; ○ élévation de temp. : 12°4: Y. [*712*]. — A vol. égaux, élévation de 10°∽; DOLEZALEK [*113*, pp. 731/5, 742/3, 746]. Cf. TIMOFEEV [*625*]. — La chaleur spécifique az. est 0,36 au lieu de 0,33 de la règle des mélanges [*l. c.*]. — La conc. az. se déplace si vite vers l'acétone que l'az. ne subsisterait pas jusqu'à la région critique; toutefois il y a doute à cause des actions chimiques. Il n'y a pas de T. C. V. maximée; courbe critique : KUENEN, *al.* [*302*, pp. 121/5]. — Voir aussi : MAKOVECKIJ [*364*]; DOLEZALEK [*113*] (il y a combinaison moléc. à moléc.; loi [n° 42 texte]); PATTERSON [*433*]. — Isoth. à 25° : SKIRROW [*594*] — Isobare (13 points), tv. part. calc. et mesurées : ROSANOV, *al.* [*519*, *520*, p. 671; cf. *526* 7]. — La courbe de viscosité à l'ébullition (10 points) a un minimé : FINDLAY [*164*, pp. 208/9]. — TSAKALOTOS [*631*; *B. S. ch. Fr.* (4) 3 (1908), pp. 239/42] trace les courbes de viscosité à 0°, 20°, 40°. — Densité, pouvoir réfringent, chaleur mixtion, tv. part. : HUBBARD [*230*, pp. 753/5; *231*]. — Loi de Dolezalek : BEIN [25, pp. 264/74]. — Tv. et viscosité : FAUST [*163*], DRUCKER [*Z. ph. Ch.* 1917, p. 311/2]. — 3 isoth. : BECKMANN, *al.* [*24*].

| — | 63,93 | 22 | (38) | Chal. de vapor. Form. de « solvate ». TYRER [*635*].

($\lambda_1 = 4,5$; $\lambda_2 = 5,2$). | **61,2** | ***64,5** | **20,5** | **34,5** | **1,388** | **—11** | *Très net. LECAT. **[2107]**

M. É. c. (M 72; δ 82550; F—86,35; *E* 79,6) (LECAT).

Chloroforme . . . | **61,2** | **79,65 ?** | **96 ?** | **97 ?** | **—** | **†86 : —3,3** | *Az. pas très certain : visiblement, on est dans le voisinage de la limite. Ut. 86 gr. cét. 79,3—79,6. Refaire en grand avec cét. pure.— † 14 °/₀ : —9°3. Observé cristaux sur récepteur, mais instables. LECAT. **[2108]**

Trichloréthylène (86,95), Dichlorbromméthane (90,2). — Pas az.; isobare concave. Voir *Table I*.

M. P̄. c. (M 86; δ 822; *E* 94) (L.).

Dichlorbromméth. | **90,2** | ***97∽** | Non dosé. | **80 : —4∽** | *Ut. 8 gr. cét. Ref. >. L. **[2109]**

Di. É. c. (M 86; δ 8335; F<—82; *E* 102,2).

Dichlorbromméth. | **90,2** | ***103,0** | **† 64** | **77∽** | **1,0327 ?** | ****—6,7** | *Très net ! † Dosé par approx. success., par courbe de δ et par démixt. (procédé gross.). — **47 °/₀ : — 7°8; 70 °/₀ : — 5°8. LECAT. **[2110]**

M. P. c. (M 86; δ 826; F— 83,5; *E* 102,25) (L.).

Dichlorbromméth. | **90,2** | ***103,1** | Non dosé. | **65 : —6,5** | *Net. LECAT. **[2111]**

Cyclohexanone (M 98; F—28; *E* 156,7).

Bromoforme (F 7,6) | **148,3** | **∽158** | Non dosé. Ut. 18 gr. cyclohexanone 156,8-157,5, contenant du R. hexanol. Recommencer avec des produits très purs. | **90 : —1∽** | LECAT. **[2112]**

Menthone (M 154; δ 9126; *E* 207∽).

Chl. benzylidène . . | 205,1 | Azéotropisme incertain. Ut. menthone impure. Refaire. LECAT. **[2113]**

Trichlorb. 1. 3. 5. . | **208,3** | **∽209,5** | Non dosé. Refaire en grand. L. **[2114]**

Camphre (M 152; F 176,4; *E* 208,9).

Chl. benzylidène . | **205,1** | ***209,7** | **75∽** | **—** | δ_0^{45} : **1,032** | **—** | *Très net. — *N. B.* : Le mélange azéotropique est hétérogène (le camphre se solidifiant) à < 45°∽. LECAT. **[2115]**

Trichlorb. 1. 3. 5. . | **208,3** | **210,5** | **50∽** | Opéré en petit. Refaire en grand ! LECAT. **[2116]**

Pulégone (M 152; δ 95∽; *E* 221,5).

Tribromhydrine . | **220** | **∽233,5** | **55∽** | Ut. 5 gr. 5 pulégone. Refaire en >. LECAT. **[2117]**



315. Cétones et Dérivés halogénés-Phénols (L.).

M. hexylc. (M 128; δ 839; F — 20∽; *E 173*).

Chlorphénol *o.* . .	175,5	*177	25∽	25∽	—	25 : —2∽	*Assez net.	[2118]

Opérer sur : *É. acétylac.* (*178,5*) ou *R. heptanone* (*179,5*) et *o.* chlorph. (175,5); *fenchone* (*193*) et *o.* bromph. (194,5); *camphre* (*208,9*) et *m.* chlorph. (214); *F. φ. c.* (*217*) et *p.* chlorph. (217); *benzylac.* (*235,5*) ou *carvénone* (*236*) et *m.* bromph. (236,5), *p.* bromph. (238).

316. Cétones et Phénols.

Dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

Phénol (M 94; $δ^{15}$ 1,066; θ 419,2; F 42,5; *E 181,5*).

Acétone (θ 232,6) . .	56,25	Isotherme de 55° négative. Schreinemakers [570, p. 500; 586].						[2119]
R. hexanone (F—28).	156,7	Pas azéotropisme. Très net. Ut. 3 gr. cyclohexanone. Lecat.						[2120]
M. hexylc. (δ 839).	**173**	*185.2	72∽	78∽	1,025		*Assez net. Ut. 7 gr. M. h. c. L.	[2121]
Fenchone (M 152).	**193**	*194,5∽	27	38			Ut. 40 gr. fenchone. Refaire en >. L.	[2122]
Acétophénone . . . . ($δ^{16}$: 1,0401)	202	*Azéotropisme douteux (∽limite).				† 7 : 1∽5	*Ut. 18 gr. acétophénone. Refaire en grand. † Phénol mêlé à l'état solide. Lecat.	[2123]
Menthone (M 154). .	206∽	Pas azéotropisme. Très net. Lecat.						[2124]

Orthocrésol (M 108; $δ^{15}$ 1,0511; F 31; θ 432; π 45; *E 190,8*) (L.).

M. hexylc. (M 128).	**173**	191,5	96	97			Assez net. Ut. 2 gr. M. h. c. Lecat.	[2125]
Acétophénone. . .	**208**	*203,7	22	21	† 1,050	**7	*Net. † Contract.! ** Cr. solide.	[2126]
Camphre (F 176,4) .	208,9	Pas az.? Visiblement, voisinage de la limite. Ut. 55 gr. camphre. Ref.						[2127]

Paracrésol (M 108; $δ^{15}$ 1,039; θ 426; F 36; *E 201,8*) (L.).

Fenchone (δ 963) .	**193**	*205	72∽	79∽	1,025	70 : 7**	*Net. **Cr. solide. L.	[2128]
Acétophénone . .	**202**	*208,45	**50	52	† 1,052		*Tr. net! * Imposs. pr alcali. † Contr.!	[2129]
Menthone (M 154).	**206∽**	*211	38∽	46∽			*Assez net. Ut. 13 gr. menthone. Lecat.	[2130]
Camphre (M 152) . (F 176,4)	**208,9**	*213,15	† 30	38	1,012		*Tr. net! † Par approx. succ. En sépar. le crésol par l'eau alcaline, etc., retrouvé 68,5 % camphre (pertes par volatilisat.).	[2131]
Pulégone (M 152) . .	221,5	Az. douteux (limite). Ut. 60 gr. *p.* crésol et 2 de pulégone. Refaire. L.						[2132]

Métacrésol (M 108; $δ^{15}$ 1,039; θ 427,0; F 3∽; *E 202,8∽*) (L.).

Acétophén. (F 20).	**202**	*209	52	54	1,05	† 50 : —3∽	*Très net. † Crésol liq.	[2133]
Camphre (M 152) .	**208,9**	*213,5	35∽	45∽	—	—	*Très net. Lecat.	[2134]

Conclusions. — 10 cas d'az. L'écart va jusqu'à 6∘5, ce qui est un des plus grands en cas de tv. minimée. L'az. disparaît (la conc. s'annulant) quand Δ atteint 20°∽. Si le phénol est solide, la mixtion détermine une chute de temp.; pour 1 système on a constaté ce fait, probablement général, que si le phénol est liquide, il y a dégagement de chaleur. Il y a du reste une contraction très appréciable.

Opérer sur : *phénol* (*181,5*) et É. acétylac. (178,5), R. heptanone (179,5), acétonylac. (191,3), phorone (198); *o. crésol* (*190,8*) et E. acétylac. (178,5), R. heptanone (179,5), acétonylac. (194,3), phorone (198), menthone (207); *p. crésol* (1,8) et acétonylac. (194,3), phorone (198), E. φ. c. (215), P. φ. c. (217); *m. crésol* (*202,8*) et fenchone (193), phorone (198), menthone (207), pulégone (221,5); *o. É. ph.* (*207∽*) et fenchone (193), acétonylac. (194,3), phorone (198), acétophénone (202), menthone (207), camphre (208,9); *mésitol* (*219,5*) et acétophénone (202), menthone (207), camphre (208,9), pulégone (221,5), dibenzylc. (230), M. nonylc. (232); *thymol* (*233∽*) ou *pseudocuménol* (*233∽*) et benzylacétone (235,5), carvénone (236).

317. Cétones-Éthers sels et Phénols (L.).

Acétylacét. M (M 116; δ 1,046∽; *E 169,5*) (Lecat).

Phénol ($δ^{15}$ 1,066). .	181,5	Act. chim. rapide. Ut. 15 gr. acét. Ref. en >. sous pression réduite.	[2135]

Acétylacét. É (M 130; δ 1,0465; *E 180,7*) (L.).

Phénol (M 94; θ 419,2)	181,5	Action chim. rapide à l'ébullition*.	† 40 : 16,9	*Résidu solide dans le ballon. Azéotropisme vers 188 ?? — † Phénol solide, dissolution rapide.	[2136]
Orthocrésol (M 108).	190,8	Action chim. rapide à l'ébullition.	*10 : 5,5	*Phénol solide.	[2137]

Conclusions. — A l'ébullition, sous la pression atmosphérique, les cétones-éthers sels agissent sur les phénols. Les cétones et les éthers sels donnent, avec les phénols, des mélanges az. de seconde espèce (listes 316, 323). La réunion de ces deux fonctions accentue l'affinité et rend la combinaison stable même sous la forme vapeur. Il y aurait peut-être lieu d'opérer sous très faible pression.

Opérer sur : *acétylacét. É* (*180,7*) et crésols : *p.* (201,8), *m.* (202,8∽); *M. acétylacét. É* (*186,8*) et ph. (181,5), crésols *o.*, *p.*, *m.* (190,8; 201,8; 202,8∽).



318. Dérivés halogénés et Éthers sels (Voir *Table I*).

Dosage par approximations successives et par saponification. Règle du point-milieu.

Chloroforme (M 119,4; ẟ 1,52635; θ 262,9; π 53,8; F — 63,3; *E 61,2*).

Form. É (M 74) . .	**54,15**	***62,7**	**87**	**80∽**	**1,375∽**	†-5,5	*T.net. †32 °/o:-4°; 75°/o:-5°7. L.	**[2138]**
Acét. M (π 46,29). . (θ 233,7) (F — 98)	*55,5-56,5	64 — 65	78∽	(68,6)	Rylαnd [535 8]. Azéotropisme vérifié par Miss Fortey (en 1902; non publié). — **E* du chloroforme : 60 — 61.			
	57,05	***64,8**	**77**	**68∽**	?	**— 5,2**	*Net. Lecat.	**[2140]**

Trichloréthylène (M 131; ẟ 1,5; F — 86,4; *E 86,95*) (L.).

Nitrate É (M 91). . | **87** | **92 ?** | Non dosé. Ut. 7 gr. nitr. Danger d'explosion ? Ref. Lecat. **[2141]**

Dichlorbrommétane (M 164; F — 56,0; *E 90,2*) (L.).

Isobut. M (M 102) .	**92,3**	***97**	**40∽**	Dos. grossier	**40 : — 4**	*Assez net. Lecat. **[2142]**
Form. B̄ (ẟ 905). . .	98,3	Azéotropisme? Douteux. Ut. 20 gr. formiate. Refaire en >. L. **[2143]**				

Bromoforme (M 253; ẟ[15] 2,905∽; F 7,6; *E 148,3*) (L.).

Lact. M (ẟ 1,118). .	**144,8**	**152∽**	Non dosé Ut 20 gr. br. 148-150. Mixtion : 80 : -3∽. Ref. L.	**[2144]**
Isobut. B̄ (ẟ 875). .	**147,5**	***154**	†60∽ | *Assez net. Ut. 20 gr. br. 148-150. Mixt.? † Ref. L.	**[2145]**

Trichlorhydrine (M 147,5; ẟ 1,41; *E 158*).

Silicate É (M 209). . | 165 | Pas azéotropisme? Douteux. Faire en très grand! Lecat. **[2146]**

319. Dérivés halogénés et Hydrocarbures. (Voir *Table I*, liste **194**).

Br. É (M 109; ẟ 1,5013; θ 236; F — 119; *E 38,4*).

Benzène (θ 288,5) . . | 80,2 | Isoth. négative : Guglielmo [*203/4*]. — Isobare de 760 mm. (10 p.) et courbe de chaleur vaporisation (10 points). Pas az. *E* (br.) : 38°38. Tyrer [*634*, p. 85/9]. **[2147]**

Chlorof. (M 119,4; θ 262,9; π 53,8; ẟ 1,52635; F — 63,3; *E 61,2*).

Toluène (θ 320,6) . . | 110,65 | Pas az. Isoth. (de 31°8) nég. : Linebarger [*346* ẟ, pp. 213, 239; *348*, p. 690]. Isobares : Haywood [*219*], Rosanov, *al.* [*517*]. — Chaleur mixtion : Baud [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 et suiv.]. **[2148]**

Xylène *p.* (θ 345,6) . | 138,2 | Chaleur de mixtion : Baud (1915). — Isobare positive. Lecat. **[2148*a*]**

Pentachloréthane (M 202,3; ẟ 1,709; *E 161,95*) (L.).

Pinène α (ẟ 8755) .	155,8	*162,15	**95∽	93∽	1,629	— 1.5	*Assez net. **Ut.5 gr. pi.	**[2149]**
Pinène β (M 136) .	163,8	*166∽	42∽	33∽	—	— 3,5	*Ut.20 gr. p.β163/4. Ref.	**[2150]**
Mésitylène (ẟ884∽)	164,0	*166	44∽	32∽	1,214	45 : — 4†	*Net. † 85:-4,3; 22:-2,4.	**[2151]**
Pseudocum. (F < -75)	169	*Pas az. Isobare de 2e espèce.				**90 : — 2,5	*Assez net. **20 : — 2.	**[2152]**

320. Dérivés halogénés et Oxydes.

{ *Chloroforme* (M 119,4; θ 262,9; π 53,8; ẟ 1,52635; F — 63,3; *E 61,2*).
{ *Ox. É* (M 74; ẟ 73625; θ 193,8; π 35,60; F — 123,3; *E 34,6*).

Mixtion, 66,7 °/o chl. : contraction 1,3 °/o; élévation de temp. 14°4 : Bussy [*62*, p. 10/6]. — A volumes égaux, contraction 1,09 °/o : Guthrie [*205*, pp. 505/6]. En proportions moléc., 11°7 : Dolezalek [*114*, p. 194]. Cf. Timofeév [*625*]. — Isoth. de 19°2 négative, pas az. : Guthrie [*205*, p. 510]. Cf. Guglielmo [*203/4*]. — Pas az. : Haywood [*219*], Ryland [*535/8*]. — L'isoth. 33°25 a une inflexion peu marquée; az. : Kohnstamm, *al.* [*266*; cf. *260*]. — Les isoth. sont toutes convexes, mais la temp. s'élevant, elles se rapprochent de la droite : Dolezalek, *al.* [*115*]. Les isoth. totale et part., calculées à l'aide de sa loi [*116*, p. 54/9; cf. n° **42** du texte] concordent avec celles de Kohnstamm, *al.* [*266*] à 33°25, 60°, 80°, 100° (10 points). — Isobare de 760 mm. : Tyrer [*633*]. — Il y a combinaison équimoléculaire partielle à l'état liquide et [cf. Tsakalotos, *631*] à l'état de vapeur. Un mél. moléc. renferme 24 °/o de combinaison; celle-ci est complète à — 80°, où le chl.-éther cristallise. — Courbes de combinaison, de contraction et d'élévation de temp. par mixtion; le maximant est le même sur ces 3 courbes : c'est la conc. moléc.; il y aurait parallélisme entre la courbe de combinaison et la courbe de chaleur de mixtion, mais on ne connait pas la chaleur spécifique du système : Dolezalek *114*, p. 194]. — Courbe de la conc. de la comb. à 20°, 33°25, 60°, 80°, 100°; maximant 50 °/o moléc. : Dolezalek [*116*, pp. 47/60]. — Courbe de la chaleur spécifique [*116*, pp. 64/7], de densité [*116*, pp. 64/7], de contraction [*116*, pp. 67/9], de pouvoir réfringent [*116*, pp. 69/73], de viscosité [*116*, pp. 73/6]. Sur la visc., cf. Drucker [*Z. ph. Ch.* 1917, p. 309/11]. — Toutes les propriétés physiques du système diffèrent fort de celles des constituants. — L'azéotropisme n'existerait qu'en dessous de 30°? Lecat. **[2153]**

321. Dérivés halogénés-Éthers sels et Éthers sels (voir *Table I*, liste **220**).

Trichloracét. méthyle (M 149,4; *E 152*) (L.).

Lactate É (δ 1,0546) | 155 | Azéotropisme? Ut. 5 gr. de chacun. | 50 : 0,3∽ | Refaire en >. [2154]

322. Eau et Substances diverses (voir *Table I*, liste **273**).

Hydrazine (113,5) ⟶ 120°. Conc. az. 41,5 % moléc. d'eau. Isobare. BRUYN (DE), *al.* [*52*, *3*]. [*2155*]

323. Éthers-sels et Phénols (LECAT).

En général, dosage par approximations successives. Règle du point-milieu.

† Phénols mêlés à l'état solide.

Phénol (M 94; F 42,5; $δ^{15}$ 1,066; *E 181,5*).

Oxalate M (F 54)	163,3	Pas azéotropisme. Très net.				†	LECAT.	[2156]
Isoval. B̄ (δ 8736)	**168,7**	**182,5∽**	**88∽**	**92,5∽**	**1,064∽**	**9∽**	Refaire en grand.	[*2157*]
Lact. P (M 132)	**171,7**	**185∽**	**78∽**	**85∽**	**1,065**	**11∽**	Ut. 15 gr. l Ref. >.	[*2158*]
But. Ā (M 158)	**178,6**	***185,6**	****61∽**	**72∽**	—	**13**	*Net **Approx. succ.	[*2159*]
Malon. M (δ 1,175)	181,5	Action chimique à l'ébullition.					LECAT.	[2159*a*]
Lact. B̄ (M 146)	**182,15**	***189,05**	**46∽**	**57∽**	**1,037**	**12**	*Très net. Lente act. ch.	[*2160*]
Oxal. É (δ 1,103)	**185,0**	***189,1**	****43∽**	**54∽**	**1,1035**	**17**	*Très net. **Appr. succ.	[*2161*]
Sulfate M (M 126)	188,4	Action chimique à l'ébullition.					L.	[2161*a*]
Carb. B̄ (δ 975∽)	**190,3**	***192,5**	**26**	**39,3**	**1,010**	**12∽**	Ut. 20 gr. carb. L.	[*2162*]
Succin. M (M 146)	**195**	**?197∽**	Action chim. assez lente.			**5**	LECAT.	[*2163*]
Acét. φ (δ 1,0927)	**195,5**	***197,3∽**	**10**	**14∽**	**1,093∽**	**6∽**	Ut. 20 gr. a. Ref. en >. L.	[*2164*]
Malon. É (F — 50)	198,9	Action chimique à l'ébullition.					LECAT.	[2165]
Benz. M (δ 1,1026)	199,55	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[2166]

Orthocrésol (M 108; $δ^{15}$ 1,0511; θ 432; π 45; F 31; *E 190,8*).

Isoval. B̄ (F < — 79)	168,7	Pas azéotropisme. Très net.					LECAT.	[2166*a*]
But. A (δ 878)	**178,6**	***192,0**	**83**	**80**	—	**9**	*Assez net.	[*2167*]
Malon. M (δ 1,175)	181,5	Action chimique à l'ébullition.					LECAT.	[2167*a*]
Lact. B̄ (M 146)	**182,15**	***192,8**	**>70**	**>75**	—	**10**	*Ut. 12 gr. l. Ref. >.	[*2168*]
Oxal. É (F — 40,6). (δ 1,103; M 146)	**185**	***193,9**	****67**	**73**	**1,0709**	**15**	*Net. **Appr. successives. Constaté nettement que la conc. varie avec la pression. L.	[*2169*]
Carb. B̄ (M 174)	**190,3**	**194,0∽**	**52∽**	**64∽**	Ut. 8 gr. carb. Refaire en >. LECAT.			[*2170*]
Acét. φ (δ 1,0927)	**195,5**	***198,6**	**37**	**42,5**	**1,08**	**9**	*Assez net. L.	[*2171*]
Malon. É (δ 1,075)	198,9	Action chimique à l'ébullition.					LECAT.	[2172]
Benz. M (F — 12,5)	**199,55**	***200,8**	**30∽**	**35∽**	**1,096**	**8**	*Très net. LECAT.	[*2173*]
Benz. É (F — 34,2)	212,9	Pas azéotropisme. Très net. L.						[2175]
Succin. É (δ 1,060)	216,5	Pas azéotropisme. Très net. Action chimique. L.						[2176]

Paracrésol (M 108; $δ^{15}$ 1,0393; θ 426; F 35,5; *E 201,8*) (L.).

Malon. M (δ 1,175)	181,5	Action chimique à l'ébullition.					LECAT.	[2177]
Oxal. É (F — 40,6)	**185,0**	***202,2**	**92∽**	**94∽**	**1,047∽**	**5**	*Assez net. LECAT.	[*2178*]
Carb. B̄ (M 174)	**190,3**	**203,2∽**	**80∽**	**87∽**	Ut. 8 gr. de carb. Refaire en >. L.			[*2179*]
Succin. M (F 18,7)	**195**	**204,7?**	L'act. chim. rend difficile l'extraction du mélange az. L.					[*2180*]
Acét. φ (δ 1,0927)	**195,5**	***204,5?**	***70?**	*Très douteux. Opéré en petit. Refaire en grand.				[*2181*]
Malon. É (F — 50)	198,9	Action chim. rapide à l'ébullition.				0,5	LECAT.	[2182]
Benz. M (δ 1,1026)	**199,55**	***204,7**	**35∽**	**40∽**	**1,096**	**13**	*Très net. L.	[*2183*]
Lact. Ā (δ 9833)	**202,4**	***207,25**	**†48**	**58∽**	**1,017**	**10**	*Très net. † Id.	[*2184*]
Benz. É (δ 1,0697)	212,9	Pas azéotropisme. Très net.				5 : 5,5	L.	[2185]
Acét. benzyle	215,6	Pas azéotropisme. Très net.				—	LECAT.	[2186]
Succin. É (F — 20,8)	216,5	Action chimique à l'ébullition.				—	LECAT.	[2187]

Métacrésol (M 108; $δ^{15}$ 1,039; θ 427; F 3,5; *E 202,8*).

Oxal. É (δ 1,103)	**185,0**	***203,1**	**93∽**	**94,5∽**	**1,048∽**	—	*Assez net. L.	[*2188*]
Benz. M (δ 1,1026)	**199,55**	***205,6**	**38∽**	**43,5∽**	**1,09**	**12**	*Net. LECAT.	[*2189*]
Lact. Ā (δ 9833)	**202,4**	***207,6**	****50**	**60**	**1,023**	**10**	*Net. **Net.	[*2190*]

Conclusions. — Lorsqu'il n'y a pas action chimique, les éthers sels forment avec les phénols des mélanges az. de 2ᵉ espèce; on en a constaté 24 cas. Pour les éthers sels doubles (oxalates) il y a az. si $\Delta < 18°$∞. Pour la plupart des autres éthers-sels ∇ est moindre; il est de 11°∞ pour les benzoates. Pour les éthers sels doubles, l'écart est $5 - 0,28\ \Delta$. Il serait supérieur (?) pour les lactates, mais inférieur $\left(3,6 - \frac{\Delta}{3}\right)$ pour les benzoates. Quant à la concentration, les données sont insuffisantes; pour les éthers-sels doubles, on adoptera provisoirement l'expression $50 \pm \frac{50}{18}\Delta$.

Opérer sur : *phénol* (*181,5*) et carb. P (167∞), oxal. M, E (173,7), oxal. $\overline{P}$ (190∞), fumar. M (192), phosphate M (197,2); *o. crésol* (*190,8*) et carb. P (168∞), oxal. M, E (173,7), sulfate M (188,4), oxal. $\overline{P}$ (190∞), fumar. M (192), phosph. M (197,2), carb. B (208); *crésols.* : *p.* (*201,8*, ou *m.* (*202,8*) et sulfate M (188,4), oxal. $\overline{P}$ (190∞), fumar. M (192), phosphate M (197,2), carb. B (208), silic. P (209), phosphate E (215), fumar. E (218,5); *crésol m.* (*202,8*) et carb. $\overline{B}$ (190,3), acét ♀ (195,5 ; *É. ph. o.* (*207*∞) et acét. ♀ (195,5), benz. M (199,55), lact. $\overline{A}$ (202,4), carb. B (208), silic. P (209), benz. E (212,9), phosphate É (215), acét. benzyle (215,6), fumar. E (218,5); *mésitol* (*219,5*) et carb. B 208), benz. E (212,9), arsénite M (214∞), phosphate E (215), acét. benzyle (215,6), succin. É (216,5), fumar. É (218,5), benz. P (231,2); *thymol* (*233*∞) ou *pseudocuménol* (*233*∞) et succin. E (216,5), carb. $\overline{A}$ (228,7∞), benz. P (231,2), benz. $\overline{B}$ (212,15).

324. Autres substances entre elles (Voir *Table I*, liste 298).

Sn (2275) + Cu (2310). Azéotropisme : Moissan et O'Farralley [*414*/*5*]. [*2190a*]

SbF^5 (155) + 2 SbF^3 (319) ⟶ 390°. — δ^{21} : 4,188. Ruff, *al.* [*533*]. [*2191*]

SbF^5 + 5 SbF^3 ⟶ 384°. Ruff, *al.* [*533*]. [*2192*]

TABLE III

SYSTÈMES TERNAIRES

N. B. — On ne connait pas de système ternaire az. à temp. d'ébullition maximée. — Comme les systèmes binaires, les systèmes ternaires sont rangés par ordre alphabétique des fonctions des constituants. Au nom d'une substance fait suite (entre parenthèses) son point d'ébullition, lequel est suivi lui-même [*entre crochets*], de l'indication de la tempér. azéotropique du système binaire formé par les deux autres constituants. A peu d'exceptions près, nous n'avons envisagé que des systèmes ternaires dont les 3 binaires sont az. — Quand il n'y a pas de nom d'auteur, c'est que les données sont nôtres. Les astérisques désignent les *systèmes* (non encore soumis à l'experience) qui sont très probablement azéotropiques.

325. Acides entre eux.

Ac. acétique, butyrique, valérique, isocaproïque. — Kahlbaum [*249*, p. 54/5]. [2193]

326. Acides (*bis*), Eau.

Ac. sulfurique (47), ac. nitrique (86), eau (100). — Tv. Pas combinaison. Sapožnikov [*539*/*47*]. [2194]

327. Acides, Aldéhydes, Cétones.

Ac. acétique (118,5), aldéhyde É (20,2), acétone (56,25). — Eberlein [*155*]. [2195]

328. Acides, Aldéhydes, Dérivés halogénés.

Ac. isoval. (176,5) [*177,9*], aldéhyde benzoïque (179,2) [*171,2*], chl. benzyle (179,35) [*173,3*] : pas az. [2196]

329. Acides, Aldéhydes, Dérivés nitrés.

Op. s. : ac. form. (100,75) [*99*], aldéhyde croton. (102,15) [*87*∞], nitrométhane (101,2) [*95*∞].

330. Acides, Aldéhydes, Hydrocarbures.

Ac. isovalérianique (176,5) [*171,2*], aldéhyde benz. (179,2) [*168,9*], carvène (177,8) [*173,3*] : 168,7? [*2197*]

Op. s. : ac. isobut. (154,35) [*153*], furfurol (161,5) [*146,7*], pinène α (155,8) [*152,7*].

Ac. isovalérianique (176,5) [*171*], aldéhyde benzoïque (179,2) [*168*], cymène (175,3) [*173,3*].



331. Acides, Dérivés halogénés (*bis*).

Ac. acétique (118,5) [*129,75*], **br. éthylène** (131,5) [*114,65*], **chlorb.** (131,8) [*114,35*] : pas azéotropisme. [2198]
Ac. prop. (140,7) [*129,75*], **br. éthylène** (131,5) [*128,75*], **chlorbenzol** (131,8) [*127,75*] : 127,5. [*2199*]
Op. s. : ac. acét. (118,5) [*119,8*], i. isobutylique (120) [*107,35*], tétrachloréthylène (120,8) [*107*].

332. Acides, Dérivés halogénés, Dér. hal.-Oxydes.

Ac. acét. (118,5) [*110,12*], tétrachloréth. (120,8) [*115,05*], épichlorhydrine α (116,45) [*107,35*] : pas az. [2200]
Op. s. : ac. acét. (118,5) [*110*], i. B̄ (120) [*115,05*], épichlorhydrine α (116,45) [*107*].
Ac. isobut. (154,35) [*156*], brombenzol (156,1) [*153∞*], acétal chloré (156,8) [*148,6*].

333. Acides, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Ac. isobut. (154,35) [*153,4*], brombenzol (156,1) [*146,7*], pinène α (155,8) [*148,6*] : 146,4. [*2201*]
Ac. isovalérique (176,5) [*174*], chl. benzyle (179,35) [*168*], cymène (175,3) [*171,2*] : 167,8? [*2202*]
Ac. isoval. (176,5) [*174,8*], chl. benzyle (179,35) [*168,9*], carvène (177,8) [*171,2*] : 168,7 ? [*2203*]
Op. s. : ac. formique (100,75) [*99*], i. allyle (102) [*80,9 Hé*], M. cyclohexane (101,8) [*85 Hé*].
***Ac. isobut.** (154,35) [*146*], bromoforme (148,3) [*146,7*], pinène α (155,8) [*144∞*].
***Ac. but.** (163,5) [*154,5*], trichlorhydrine (158) [*152,0*], pinène α (155,8) [*153,5∞*].
***Ac. but.** (163,5) [*160,5*], chlortoluol *p.* (161,3) [*158,5*], mésitylène (164.0) [*156,3*].
Ac. isovalérique (176,5) [*177,3*], bromtoluol *o.* (181,75) [*168,9*], carvène (177,8) [*172,1*].

334. Acides, Dérivés halogénés, Oxydes.

Ac. isovalérique (176,5) [*175,5*], chl. benzyle (179,35) [*174,6*], cinéol (176,3) [*171,2*] : azéotropisme? [2204]

335. Acides, Dérivés halogénés-Oxydes, Hydrocarbures.

Ac. acét. (118,5) [*108,25*], épichlorhydrine α (116,45) [*105,4*], toluène (110,7) [*115,05*] : pas az. [2205]
Op. s. : ac. isobutyrique (154,35) [*151*], acétal chloré (156,8) [*146,7*], pinène α (155,8) [*153∞*].

336. Acides, Dérivés halogénés-Phénols, Hydrocarbures.

Op. s. : ac. isoval. (176,5) [*173,5*], *o.* chlorphénol (175,5) [*168*], cymène (175,3) [*172*].
Ac. isovalérique (176,5) [*<175*], *o.* chlorphénol (175,5) [*168,9*], carvène (177,8) [*172*].

337. Acides. Dérivés nitrés, Hydrocarbures.

Op. s. : ac. formique (100,75) [*<99*], nitrométhane (101,2) [*80,9 Hé*], M. cyclohexane (101,8) [*87∞*].

338. Acides, Eau, Hydrocarbures.

Ac. acét. (118,5) [*84,1 Hé*], eau (100) [*105,4*], toluène (110,7) [*pas az.*]. Cf. Golodetz [*195*]. [2205*a*]

339. Acides, Hydrocarbures (*bis*).

Ac. acét. (118,5) [*pas az.*], benzène (80,8) [*105,4*], toluène (110,7) [*80,05*]. Cf. Golodetz [*195*; *198a*]. [2206]
Op. s. : ac. form. (100,75) [*77,05*], benzène (80,2) [*70,7 Hé*], cyclohexane (80,75) [*71,05 Hé*].
Ac. form. (100,75) [*79,45*], benzène (80,2) [*71,5*], cyclohexane (82,75) [*71,05 Hé*].

340. Acides, Hydrocarbures, Oxydes.

Ac. isobut. (154,35) [*150,45*], pinène α (155,8) [*148∞*], anisol (153,85) [*146,7*] : 143,9. Tr. net. ɗ 944∞. [*2207*]

341. Acides halogénés, Dér. halogénés, Hydrocarbures.

Ac. chloracét. (186,5) [*174,8*], chl. benzyle (179,35) [*167,8*], carvène (177,8) [*172*] : pas azéotropisme. [2208]
Ac. chloracétique (186,5) [*177,3*], **bromtoluol** *o.* (181,75) [*167,8*], carvène (177,8) [*172,95*] : pas az. [2209]

342. Acides halogénés, Dér. halogénés, Phénols.

Op. s. : ac. dichloracét. (190,5) [*185,0*], iodbenzène (188,55) [*189∞*], *o.* crésol (190,8) [*x*].

343. Alcools, Alcools halogénés, Dérivés halogénés.

Op. s. : pinacone (tétra.M.éth.-glycol) (171,5) [*166,5*], dichlorhydrine α (174,5) [*x*], chl. benzyle (179,35) [*<166*].
Alc. octyl. 2. (178,7) [*171*], dichlorhydrine β (183) [*173,5*], chl. benzyle (179,35) [*175∞*].

344. Alcools, Alcools halogénés, Éthers sels.

Op. s. : pinacone (tétra.M.éth.-glycol) (171,5) [*170∞*], dichlorhydrine α (174,5) [*168∞*], lactate P (171,7) [*<166*].
Alc. octyl. 2. (178,7) [*x*], dichlorhydrine β (183) [*177,3∞*], lactate B̄ (182,15) [*175∞*].

345. Alcools, Alcools halogénés, Hydrocarbures.

Alc. octyl. 2. (178,7) [*169,3*], dichlorhydrine β (183) [*174,4*], carvène (177,8) [*175∞*] : pas az. [2210]
Op. s. : pinacone (tétra.M.éth.-glycol) (171,5) [*165,75*], dichlorhydrine α (174,5) [*x*], carvène (177,8) [*<166*].



346. Alcools, Amines, Dérivés halogénés.

Alc. octylique 2. (178,7) [*178,65*], aniline (184,35) [*178∽*], bromtoluol *o.* (181,75) [*177,8*] : pas az. **[2211]**

Op. s. : alc. M (64,7) [*x*], isobutylamine (68) [*53,05*], chl. B̄ (68,85) [*y*].

Alc. P̄ (82,45) [*x*], tri É. amine (89,4) [*70,9*], trichloréthylène (86,95) [*y*].

Alc. octyl. 2. (178,7) [*180,3*], aniline (184,35) [*x*], bromtoluol *p.* (185) [*177,8*].

Glycol éthylénique (197,4) [*178,65*], aniline (184 35) [*178∽*], bromtoluol *o.* (181,75) [*179∽*].

Glycol (197,4) [*187*], di M. aniline (194,05) [*x*], iodbenzène (188,55) [*y*].

346*a*. Alcools, Amines, Eau.

Alc. E (78,3) [*az.*], tri É. amine (89,4) [*78,15*], eau (100) [*75∽*]. — Étude de l'influence de l'alcool sur le système (triéthylamine, eau), MEERBURG [*396a*, pp. 43/51]. **[2211*a*]**

347. Alcools, Amines, Hydrocarbures.

Alc. octyl. 2. (178,7) [*171,35*], aniline (184,35) [*174,4*], carvène (177,8) [*177,8*] : pas azéotropisme. **[2212]**

Glycol (197,4) [*171,35*], aniline (184,35) [*163,0∽ Hé*], carvène (177,8) [*179∽*] : 162,45 Hé. **[2213]**

Alc. benzyl. (205,5) [*171,35*], aniline (184,35) [*176,25*], carvène (177,8) [*pas az.*].

L'addition d'aniline au système (carvène, alc. benz.) permet de séparer le carvène de l'alc. benzyl. **[2214]**

348. Alcools, Cétones, Dérivés halogénés.

Alc. méthylique (64,7) [*55,8*], acétone (56,25) [*53,05*], chl. isobutylique (68,85) [*55,7*] : 52,0. **[2215]**

Alc. M (64,7) [*56,1*], acétone (56,25) [*54,7*], i. E (72,3) [*55,7*] : pas azéotropisme (?). **[2216]**

Alc. E (78,3) [*73,8*], M. E c. (79,6) [*63,95*], CCl^4 (76,75) [*74,8*] : pas azéotropisme. **[2217]**

Alc. P (97,2) [*100,8*], di. E. c. (102,2) [*90,0*], i. allyle (102) [*94,9*] : pas azéotropisme. **[2218]**

Op. s. : alc. P̄ (82,45) [*73,8*], M. É. cétone (79,6) [*67∽*], CCl^4 (76,75) [*77,5*].

Alc. B. 3. (82,55) [*73,8*], M. É. c. (79.6) [*69*], tétrachlorure de carbone (76.75) [*77,5*].

Alc. P (97,2) [*100,9*], M. P. cétone (102,25) [*90,0*], i. allyle (102) [*95,1*].

349. Alcools, Cétones, Dérivés nitrés.

Alc. P (97,2) [*99,1*]. di. E. cétone (102,2) [*89,15*], nitrométhane (101,2) [*94,9*] : azéotropisme. **[2219]**

Op. s. : alc. allylique (96,95) [*99,1*], di. É. c. (102,2) [*89,7∽*], nitrométhane (101,2) [*95∽*].

Di. M. É. carb. (102,0) [*99.1*], di. É. c. (102,2) [*<92*], nitrométhane (101,2) [*98.5*].

350. Alcools, Cétones, Dérivés sulfurés.

Alc. M (64,7) [*39,25*], acétone (56,25) [*37,65*], sulfure de carbone (46,25) [*55,7*] : pas azéotropisme. **[2220]**

Alc. E (78,3) [*45,85*], M. E. c. (79,6) [*42,4*], CS^2 (46,25) [*74,8*] : pas azéotropisme. **[2221]**

Op. s. : alc. M (64,7) [*54,5*], acétone (56,25) [*63∽*], mercaptan P (67,5) [*55,7*].

351. Alcools, Cétones, Eau.

20∽ alc. P (97,2) [*82.9 Hé*], 60∽ di. É. cétone (102,2) [*87,72*], 20∽ eau (100) [*94,9*] : 81.2∽Hé.

N. B. : Peu net. — Hétérogène, la couche inférieure occupant ∽ 1/10 volume total. **[2222]**

Alc. B̄ (108,0) [*82.9 Hé*], di. E. c. (102,2) [*89,92*], eau (100) [*101,95*] : pas azéotropisme. **[2223]**

Op. s. : *alc. B. 3. (82,55) [*73,45*], M. É. cétone (79,6) [*79,9*], eau (100) [*77,5*].

*Alc. P̄ (82,45) [*73.45*], M. É. cétone (79,6) [*80.37*], eau (100) [*77,5*].

352. Alcools, Cétones, Éthers-sels.

Alc. M (64,7) [*56*], acétone (56,25) [*54,0*], acétate M (57,0) [*55,7*] : 53.9. **[2224]**

Alc. E (78,3) [*79,25*], M. E. c. (79,6) [*73.2*], prop. M (79,7) [*74,8*] : pas azéotropisme. **[2225]**

Alc. P (97,2) [*101.35*], di. E. c. (102,2) [*94*], acét. P (101,55) [*91,9*] : pas azéotropisme. **[2226]**

Op. s. : alc. É (78,3) [*79,45*], M. É. c. (79,6) [*73,5*], formiate P (80,8) [*74,8*].

*Alc. isopropylique (82,45) [*79,25*], M. É. cétone (79,6) [*77,8∽*], form. P (80,8) [*77,5*].

Alc. P (97,2) [*101.35*], M. P. cétone (102,25) [*94*], acét. P (101,55) [*95,1*].

*Di.M.É. carbinol (102,0) [*101,35*], di. É. cétone (102.2) [*98,5∽*], acétate P (101.55) [*98.5*].

Glycol (197,4) [*101,35*], acétophénone (202) [*x*], lactate Á (202,4) [*196,5∽*].

353. Alcools, Cétones, Hydrocarbures.

Alc. M (64,7) [*56.0*], acetone (56,25) [*50,6*], hexane *n.* (68,95) [*55,7*] : pas azéotropisme. **[2227]**

Alc. E (78,3) [*78,35*], M. E. c. (79,6) [*68,25*], benzène (80,2) [*71,8*] : pas azéotropisme. **[2228]**

Alc. E (78,3) [*72∽*], M. E. c. (79,6) [*61,9*], cyclohexane (80,75) [*74,8*] : pas azéotropisme. **[2230]**

Op. s. : alc. propylique (97,2) [*100,5*], di. É. c. (102,2) [*<88,5*], M. cyclohexane (101,8) [*94,9*].



354. Alcools, Cétones, Oxydes.

Op. s. : alc. méthylique (64,7) [*56,1∽*], acétone (56,25) [*61∽*], oxyde É, P (63,6) [*55,7*].
Alc. propylique (97,2) [*101*], di É. cétone (102,2) [*<94,5*], acétal (104,5) [*94,9*].
Pinacone (171,5) [*170,5*], M. hexylcétone (173) [*169*], phénétol (171,5) [*167∽*].

355. Alcools, Dérivés halogénés (*bis*).

Alc. E (78,3) [*pas az.*], chl. E (13,3) [*59,3*], chloroforme (61,2) [*pas az.*]. Wade, *al.* [*676*]. — Influence du chlorure d'éthyle sur le système (alcool, chloroforme). [2231]
Alc. Ā (131,8) [*129,75*], br. éth. (131,5) [*124,3*], chlorbenzol (131,8) [*123,2*] : pas azéotropisme. [2232]
Op. s. : alc. B (116,9) [*119,8∽*], i. B̄ (120) [*110*], tétrachloréthylène (120,8) [*x*].

356. Alcools, Dérivés halogénés, Dérivés halogénés-Éthers sels.

Op. s. : alc. isoamylique (131,8) [*128∽*], br. éthylène (131,5) [*125*], chloracét. M (129,5) [*123,2*].
*Cyclohexanol (160,65) [*154,5*], brombenzène (156,1) [*156∽*], bromacét. É (158,2) [*153,6*].

357. Alcools, Dérivés halogénés, Dérivés halogénés-Oxydes.

Alc. P (97,2) [*110,12*], tétrachloréth. (120,8) [*96*], épichlorhydrine α (116,45) [*94*] : pas azéotropisme. [2233]
Alc. B̄ (108,0) [*110,12*], tétrachloréth. (120,8) [*105,0*], épichlorhydrine α (116,45) [*103,05*] : pas az. [2234]
Alc. Ā (131,8) [*110,12*], tétrachloréth. (120,8) [*115,35*], épichlorhydrine α (116,45) [*116,0*] : pas az. [2235]
Op. s. : alc. M (64,7) [*<54?*], chl. éthylidène (57,5) [*56*], ox. M. chloré (59,5) [*49,05*].
Alc. P (97,2) [*110*], i. isobutyle (120) [*96*], épichlorhydrine α (116,45) [*94,5*].
*Alc. B (116,9) [*110,12*], tétrachloréthylène (120,8) [*112,0*], épichlorhydrine α (116,45) [*110*].

358. Alcools, Dérivés halogénés, Dérivés nitrés.

Op. s. : alc. propylique (97,2) [*95∽*] i. allyle (102) [*89,15*], nitrométhane (101,2) [*90,0*].
Di M. É. carb. (102,0) [*95∽*], i. allyle (102) [*<92*], nitrométhane (101,2) [*x*].
Alc. B̄ (108) [*x*], iodure propyle (102,4) [*91,7*], nitrométhane (101,2) [*96*].
Alc. benzyl. (205,5) [*205∽*], chl. bornyle (210∽) [*204,3*], nitrobenzène (210,85) [*x*].

359. Alcools, Dérivés halogénés, Dérivés sulfurés.

10∽ alc. M (64,7) [*37,85*], 50∽ br. E (38,4) [*37,65*], 40∽ sulfure de carbone (46,25) [*34,95*] : 33,92. Très net! Densité de ce mélange azéotropique ternaire : δ°= 1,334∽. [2236]
⩽12 alc. M (64,7) [*41,65*], i. M (42,6) [*37,65*], CS^2 (46,25) [*39*] : 35,95. Net! δ° : 1,6045. [2237]
Alc. M (64,7) [*45,2*], chl. P (46,6) [*37,65*], sulfure de carbone (46,25) [*41*] : 37 (?). [2238]
Op. s. : alc. M (64,7) [*x*], dichlorméthane (41,5) [*37,65*], CS^2 (46,25) [*⩽38*].

360. Alcools, Dérivés halogénés, Eau.

Alc. E (78,3) [*x*], br. E (38,4) [*78,15*], eau (100) [*37,6*] : azéotropisme (?). [2239]
4,4 alc. E (78,3) [*45,3*], 94,5 bichl. acétylène *tr.* (48,35) [*75,15*], 1,1 eau [*46,5*] : 44°4. Chavanne [*92*] étudie ce système comme moyen d'obtenir l'alcool absolu. Cf. n° **54** du texte (p. 61) et système [*2243*]. [2240]
Alc. E (78,3) [*x*], brompropène β (48,35) [*78,15*], eau (100) [*16,2*] : azeotropisme prévu. Chavanne [*93*]. — Probablement : 4 °/₀, 95 °/₀ et 1 °/₀. ε = 43°3 ? Lecat. [2241]
Alc. E (78,3) [*x*], brompropène *cis α* (57,8) [*78,15*], eau [*56,1*] : azéotropisme prévu. Chavanne [*93*]. — Probablement : 6 °/₀, 91 °/₀ et 3 °/₀. ε = 54°? Lecat. [2242]
6,65 alc. E (78,3) [*55,3*], 90,5 bichl. acétylène *cis* (60,25) [*78,15*], 2,85 eau [*57,7*] : 53°8. Chavanne [*92*] étudie ce système en vue de la préparation de l'alcool absolu. Cf. [*2240*] et n° **54** du texte (p. 61). Il utilise ∽25 kilogr. du mélange commercial. [2243]
4 alc. E (78,3) [*56,15*], 92,5 chloroforme (61,2) [*78,15*], 3,5 eau [*59,3*] : Wade, *al.* [*676*, pp. 944 5]. S'il y a peu d'eau, le chl. passe le dernier. Mieux °/₀ : 5-91,5-3.5. L. [2244]
Alc. E (78,3) [*x*], brompropène *tr. α* (63,25) [*78,15*], eau (100) [*58,7*] : az. prévu. Chavanne [*93*]. — Probablement : 7,5 °/₀ — 87,5 °/₀ — 4 °/₀ et 54°5∽. Lecat. [2245]
13∽ alc. E (78,3) [*x*], 82,5∽ chl. B̄ (68,85) [*78,15*], 4,5∽ eau [*61,15*] : 58,62 Hé. Très net! A temp. ordinaire, la couche inférieure occupe ∽ 1/40 du volume total. L. [2246]
12∽ alc. E (78,3) [*x*], 83∽ br. P (71,0) [*78,15*], 5∽ eau [*63*] : 60 Hé. [2247]
9∽ alc. E (78,3) [*x*], 86∽ i. E (72,3) [*78,15*], 5∽ eau [*63,2*] : ∽61 Hé. [2248]
10 alc. E (78,3) [*x*], 85,5 CCl^4 (76,75) [*78,15*], 4,5 eau [*63,95*] : 62 Hé. Lecat (1909).
10,3 alc., 86,3 CCl^4, 3,4 °/₀ eau ⟶ 61,8. Dosage par δ et par la méthode des points-milieux (6 essais). Autre méthode : 9,7 — 86 — 4,3 °/₀. Hill [*220a, b*, pp. 24, 69]. [2249]



. **17∽ alc. éthylique (78,3) [*x*], 78∽ chl. éthylène (83,7) [*78,15*], 5∽ eau [*70*] : ∽66,7 Hé.** **[2250]**

26∽ alc. É (78,3) [*x*], 69∽ trichloréthylène (86,95) [*78,15*], 5∽ eau [*70,9*] : 67,25 Hé.

Très net! A temp. ordinaire, la couche inférieure occupe 4/5 du volume total. L. **[2251]**

< 22,5 alc. É (78,3) [*x*], > 70 dichlorbromméthane (90,2) [*78,15*], 7,5 eau [*75,5*] : 72,0 Hé.

Très net! (En partant d'autres %, constaté homog. vers 73°, quand la conc. en alcool augmente, et puis si l'alcool vient à faire défaut, il y a de nouveau hétérogénéité, vers 80°). L. **[2252]**

25∽ alc. É (78,3) [*x*], 65∽ br. B̄ (91,6) [*78,15*], 8∽ eau [*72,7*] : 69,5∽ Hé. **[2253]**

Alc. É (78,3) [*80,7 Hé*], i. allyle (102) [*78,15*], eau [*75,6*] : 72∽ Hé. Non dosé. **[2254]**

Alc. P̄ (82,45) [*x*], chl. isobutyle (68,85) [*80,37*], eau [*63,8*] : 61∽ Hé. Non dosé. **[2255]**

Alc. P̄ (82,45) [*x*], trichloréthylène (86,95) [*80,37*], eau [*74∽*] : 70∽ Hé. Id. **[2256]**

Alc. P̄ (82,45) [*x*], dichlorbromméthane (90,2) [*80,37*], eau [*78*] : 74,5∽ Hé. **[2257]**

Alc. B. 3. (82,55) [*x*], chl. isobutyle (68,85) [*79,9*], eau [*65*] : 62 Hé ∽. Opéré en petit! **[2258]**

11∽ alc. allylique (96,95) [*x*], 84∽ CCl^4 (76,75) [*88,2*], 5∽ eau [*72,32*] : 65,15 Hé. Net! **[2259]**

12,5∽ alc. allylique (96,95) [*x*]. 80∽ trichloréthylène (86,95) [*88,2*], 7,5∽ eau [*80,95*] : 71,4 Hé. Net! **[2260]**

Alc. allylique (96,95) [*x*], dichlorbromméthane (90,2) [*88,2*], eau (100) [*85,85*] : 76 Hé. **[2261]**

Alc. allylique (96,95) [*80,7 Hé*], i. allylique (102) [*88,2*], eau [*x*] : 77,7 Hé. **[2262]**

Alc. P (97,2) [*x*], chl. isobutyle (68,85) [*87,72*], eau [*67,2*] : 64,2∽ Hé. **[2263]**

11∽ alc. P (97,2) [*x*], 84∽ CCl^4 (76,75) [*87,72*], 5∽ eau [*72,8*] : 65,4 Hé. Net. **[2264]**

12 alc. P (97,2) [*x*], 81 trichloréthylène (86,95) [*87,72*], 7 eau [*81,75*] : 71,55 Hé.

Très net! La couche inférieure occupe, à temp. ordinaire, ∽ 90 % du volume total. L. **[2266]**

Alc. P (97,2) [*x*], dichlorbromméthane (90,2) [*87,72*], eau [*86,4*] : 76,5 Hé. **[2267]**

20∽ alc. P (97,2) [*80,7 Hé*], 72∽ i. all. (102) [*87,72*], 8∽ eau [*90,0*] : 78,15 Hé.

Très net! — En partant d'autres conc., constaté homog. à partir de 83°∽. — A 13° la couche inférieure intervient pour ∽90 % du poids total. LECAT. **[2268]**

Alc. P (97,2) (*x*), iodure propyle (102,4) [*87,72*], eau [*90,2*] : 78,25 Hé. Net. Non dosé. **[2269]**

Alc. P (97,2) [*x*], tétrachloréthylène (120,8 [*87,72*], eau [*94*] : 88 Hé. **[2270]**

Alc. B̄ (108) [*x*], trichloréthylène (86,95) [*89,9*], eau [*85,4*] : 72,7 Hé. Net. **[2271]**

Alc. B̄ (108) [*x*], dichlorbromméthane (90,2) [*89,9*], eau [*89,3*] : 77,5 Hé. **[2272]**

Op. s. : *alc. É (78,3) [*x*], i. méthyle (42,6) [*78,15*], eau (100) [*41,5*].

*Alc. éthylique (78,3) [*x*], br. butyle tertiaire (73,5) [*78,15*], eau (100) [*63,8*].

Alc. éthylique (78,3) [*x*], bibr. acétylène *tr.* (108) [*78,15*], eau [*75,7∽*].

Alc. éthylique (78,3) [*x*], bibr. acétylène α *cis* (112,5) [*78,15*], eau [*77,8∽*].

Alc. éthylique (78,3) [*x*], i. isobutyle (120) [*78,15*], eau [*77,65*].

Alc. isopropylique (82,45) [*x*], chloroforme (61,2) [*80,37*], eau (100) [*60,8*].

Alc. isopropylique (82,45) [*x*], br. propyle (71,0) [*80,37*], eau [*65,2*].

Alc. isopropylique (82,45) [*x*], iodure É (72,3) [*80,37*], eau [*65,8*].

Alc. isopropylique (82,45) [*x*], br. isobutylique (91,6) [*80,37*], eau [*75,5*].

Alc. butylique tertiaire (82,55) [*x*], CCl^4 (76,75) [*80,37*], eau [*69*].

Alc. butylique tertiaire (82,55) [*x*], trichloréthylène (86,95) [*79,9*], eau [*75*].

Alc. allylique (96,95) [*x*], chl. isobutylique (68,85) [*88,2*], eau [*67*].

Alc. allylique (96,95) [*x*], tétrachloréthylène (120,8) [*88,2*], eau [*94*].

Alc. propylique (97,2) [*x*], br. P (71,0) [*87,72*], eau (100) [*69,2*].

Alc. propylique (97,2) [*x*], i. É (72,3) [*87,72*], eau (100) [*70,1*].

Alc. propylique (97,2) [*x*], chl. éthylène (83,7) [*87,72*], eau [*80*].

Alc. propylique (97,2) [*x*], br. isobutylique (91,6) [*87,72*], eau [*84,7*].

Alc. propylique (97,2) [*x*], i. isobutylique (120) [*87,72*], eau [*94,5*].

Alc. propylique (97,2) [*x*], bibrompropène α β *tr.* (125,95) [*87,72*], eau [*95,75*].

Alc. propylique (97,2) [*x*]. br. éthylène (131,5) [*87,72*], eau [*96,3*].

Alc. isobutylique (108) [*x*], CCl^4 (76,75) [*89,9*], eau [*75,8*]

Alc. isobutylique (108) [*x*], i. isobutylique (120) [*89,9*], eau (100) [*103*].

Alc. isobutylique (108) [*x*], tétrachloréthylène (120,8) [*89,9*], eau [*103,05*].

Alc. isobutylique (108) [*x*], chlorbenzène (131,8) [*89,9*], eau (100) [*107,2*].

361. Alcools, Dérivés halogénés, Éthers sels.

Alc. M (64,7) [*70,5*], i. éthylique (72,3) [*62,3*], acétate E (77,05) [*54,7*] : pas azéotropisme. **[2273]**

Alc. É (78,3) [*70,5*], i É (72,3) [*71,8*], acét. E (77,05) [*63,2*] : pas azéotropisme (?). **[2274]**

Alc. éthylique (78,3) [*74,75*], CCl^4 (76,75) [*71,8*], acét. E (77,05) [*63,95*] : pas azéotropisme. **[2275]**

Alc. P (97,2) [*118,3* ; *L.*], **br. Ā** (120,2) [*pas az.*], **but. É** (119,9) [*94,5*; *L.*]. Cf. G. [*195*; *198*b, p. 3031]. [2276]
Alc. Ā (131,8) [*118,55*], **tétrachloréth.** (120,8) [*125∽*], carb. É (126,0) [*116,0*] : < 116,0 (?). [2277]
Cyclohexanol (160,65) [*153,05*], **brombenzol** (156,1) [*155,6*], **oxal. M** (163,3) [*155,6*] : pas azéotropisme.
Action chimique entre l'alc. et l'éther-sel, catalysée par le brombenzol. Il se forme CH^3OH. [2278]
Cyclohexanol (160,65) [*157,55*], **pentachloréthane** (161,95) [*155,6*], **oxal. M** (163,3) [*157,9*].
Action chimique entre l'alc. et l'éther-sel (il se forme alc. M), catalysée par le pentachloréthane. [2279]
Op. s. : alc. méthylique (64,7) [*44,8*], chl. propylique (46,6) [*50,95*], form. E (54,15) [*41*].
Alc. méthylique (64,7) [*64,4*], chl. B̄ (68,85) [*59*], borate M (65∽) [*53,05*].
Alc. méthylique (64,7) [*70*], br. propylique (71,0) [*62,3*], acétate É (77,05) [*54,1*].
Alc. éthylique (78,3) [*70*], br. propylique (71,0) [*71,8*], acét. É (77,05) [*63*].
Alc. éthylique (78,3) [*71,5*], br. B. 3. (73,5) [*71,8*], acét. É (77,05) [*63,8*].
Alc. isopropylique (82,45) [*70,5*], i. É (72,3) [*74,8*], acét. É (77,05) [*65,8*].
Alc. propylique (97,2) [*87,7*], br. B̄ (91,6) [*88,2*], carbonate M (90,5) [*84,7*].
Alc. propylique (97,2) [*97,8*], i. all. (102,0) [*93,4*], prop. É (99,1) [*90,0*].
Alc. B (116,9) [*118,4*], tétrachloréthylène (120,8) [*x*], but. É (119,9) [*110*].
***Cyclohexanol** (160,65) [*153*], brombenzène (156,1) [*153,5∽*], lactate É (155∽) [*155,6*].
Cyclohexanol (160,65) [*x*], br. triméth. (167,5∽) [*155,6*], oxal. M (163,3) [*158,5*].
Alc. octylique 2. (178,7) [*178,0*], chl. benzyle (179,35) [*177,3*], lactate isobutylique (182,15) [*173,5*].

362. Alcools, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Alc. méthylique (64,7) [*23,5*], **br. E** (38,4) [*24,5*], **isopentane** (27,95) [*34,95*] : pas azéotropisme. [2280]
15∽? alc. M (64,7) [*35,2∽*], **55∽** (?) **br. E** (38,4) [*31,75*], **30∽ tri. M. éth.** (37,15) [*34,95*] : 31,4. [*2281*]
Alc. M (64,7) [*59,95*], **chloroforme** (61,2) [*50,6*], **hexane** (68,95) [*53,5*] : pas azéotropisme. [*2282*]
Alc. M (64,7) [*az.?*], **CCl^4** (76,75) [*58,35*], **benzène** (80,2) [*55,7*]. Cf. Dalfsen [*101*]. [2283]
Alc. M (64,7) [*76,5∽*], **CCl^4** (76,75) [*50,2*], **cyclohexane** (80,75) [*55,75*] : pas azéotropisme. L. (1909). [2284]
Alc. E (78,3) [*59,95*], **chloroforme** (61,2) [*58,68*], **hexane** (68,95) [*59,3*] : 58,3∽. [*2285*]
Alc. E (78,3) [*66,3*], **chl. B̄** (68,85) [*58,68*], **hexane** (68,95) [*61,45*] : azéotropisme? [2286]
Alc. É (78,3) [*az.?*], **CCl^4** (76,75) [*68,25*], **b.** (80,2) [*63,95*]. — Schreinemakers [*574/5*; *588*, p. 290] étudie ce système, théoriquement et expérimentalement, en envisageant l'influence [*588*, pp. 326/39] d'un 3e constituant sur le système binaire des deux autres. Courbes de vaporisation [*575*; *588*, pp. 307/26], surfaces isothermes. Pour 12 alc. + 32,2 b. la distillation commence à 67°75; en ajoutant 59,8 CCl^4, le système ternaire bout à 65°8. [2286*a*]
Alc. Ā (131,8) [*131,1*], **br. éth.** (131,5) [*125,9*], **É. benzène** (136,15) [*123,2*] : pas azéotropisme. [2287]
Cyclohexanol (160,65) [*153,4*], **brombenzol** (156,1) [*149,9*], **pinène α** (155,8) [*153,6*] : azéotropisme?
Action chimique sensible : fixation de l'alcool sur le pinène, le brombenzol catalysant. [2288]
Cyclohexanol (160,65) [*155*], **brombenzol** (156,1) [*153*], **camphène** (158∽) [*153,6*] : <153,4?
Action chimique sensible, fixation de l'alcool sur le camphène, le brombenzol catalysant. [*2289*]
Alc. octyl. 2. (178,7) [*174,8*], **chl. benzyle** (179,35) [*174,4*], **carvène** (177,8) [*173,5*] : azéotropisme? [2290]
Op. s. : ***alc. M** (64,7) [*32∽*], br. É (38,4) [*31*], pentane *n.* (36,15) [*34,95*].
Alc. M (64,7) [*56,5*], chl. éthylidène (57,5) [*47,05*], diallyle (60,2) [*49,05*].
***Alc. É** (78,3) [*55∽*], chloroforme (61,2) [*53,5*], diallyle (60,2) [*59,3*].
Alc. É (78,3) [*67,5∽*], br. P (71,0) [*58,68*], hexane *n.* (68,95) [*63,0*].
***Alc. P̄** (82,45) [*66,3*], chl. B̄ (68,85) [*61*], hexane *n.* (68,95) [*63,8*].
***Alc. B** (116,9) [*117,5*], tétrachloréthylène (120,8) [*x*], di. M. cyclohexane 1. 3. (120) [*110*].
Alc. octylique 2. (178,7) [*174*], chl. benzyle (179,35) [*172,5*], cymène (175,3) [*173,5*].

363. Alcools, Dérivés halogénés, Oxydes.

Alc. M (64,7) [*39,35*], **i. M** (42,6) [*41,82*], **méthylal** (42,25) [*39∽*] : 38,5.
Net. — La densité de ce mélange azéotropique est δ = 1,416∽. [*2291*]
Op. s. : ***alc. M** (64,7) [*39*], dichlorméthane (41,5) [*41,82*], méthylal (42,25) [*≤38*].

364. Alcools, Dérivés halogénés-Éthers sels, Hydrocarbures.

R. hexanol (160,65) [*152,5*], **bromacét. É** (158,2) [*149,9*], **pinène α** (155,8) [*156∽*] : pas azéotropisme.
Action chimique sensible : fixation de l'alcool sur l'hydrocarbure, l'éther sel catalysant. [2292]
Op. s. : alc. Ā (131,8) [*123,5*], chloracét. M (129,5) [*x*], octane *n.* (125,8) [*125*].
Alc. octyl. 2. (178,7) [*174*], bromisobutyrate É. α (178) [*174,4*], carvène (177,8) [*175∽*].

365. Alcools, Dérivés halogénés-Éthers sels, Oxydes.

Op. s. : cyclohexanol (160,65) [*152∽*], bromacétate É (158,2) [*<153,5*], anisol (153,85) [*156∽*].

366. Alcools, Dérivés halogénés-Oxydes, Éthers sels.

Op. s. : alc. méthylique (64,7) [*52*], ox. méthyle chloré (59,5) [*50,95*], formiate É (54,1) [*56*].
Alc. B (116,9) [*115*], épichlorhydrine α (116,45) [*113*], isovalérianate M (116,3) [*112*].
Cyclohexanol (160,65) [*154,7*], acétal chloré (156,8) [*x*], isovalérianate P (155,8) [*155,6*].

367. Alcools, Dérivés halogénés-Oxydes, Hydrocarbures.

Alc. P (97,2) [*108,25*], épichlorhydrine α (116,45) [*92,6*], toluène (110,7) [*96,0*] : pas azéotropisme; net! [2293]
Alc. B̄ (108,0) [*108,25*], épichlorhydrine α (116,45) [*101,15*], toluène (110,7) [*105,0*] : pas az.; net! [2294]
Op. s. : alc. M (64,7) [*x*], ox. M. chloré (59,5) [*47,05*], diallyle (60,2) [*56*].
Alc. B (116,9) [*108,25*], épichlorhydrine α (116,45) [*105,5*], toluène (110,7) [*112,0*].
Alc. B (116,9) [*x*], épichlorhydrine α (116,45) [*y*], cycloheptane (117,5) [*112,0*].
Cyclohexanol (160,65) [*151*], acétal chloré (156,8) [*149,9*], pinène α (155,8) [*155,6*].

368. Alcools, Dérivés nitrés, Eau.

Alc. propylique (97,2) [*82*], nitrométhane (101,2) [*87,72*], eau (100) [*89,15*] : 81,85.
N. B. : Très net! Ce mélange azéotropique, de densité δ°= 1,016, contient ∽ 25 °/₀ d'eau. [2295]

369. Alcools, Dérivés nitrés, Éthers sels.

Op. s. : alc. propylique (97,2) [*<99,5*], nitrométhane (101,2) [*94*], acétate propylique (101,55) [*89,15*].
Di. M. É. carb. (102,0) [*<99,5*], nitrométhane (101,2) [*98,5∽*], acét. propylique (101,55) [*<92*].

370. Alcools, Dérivés nitrés, Hydrocarbures.

Op. s. : alc. propylique (97,2) [*x*], nitrométhane (101,2) [*<87,5*], heptane *n.* (98,45) [*89,15*].
Di. M. É. carb. (102) [*<99*], nitrométhane (101,2) [*x*], M. cyclohexane (101,8) [*y*].
Alc. B̄ (108) [*<99*], nitrométhane (101,2) [*x*], M. cyclohexane (101,8) [*94,7*].

371. Alcools, Dérivés nitrés, Oxydes.

25 alc. benzylique (205,5) [*203,2*], 13 nitrobenzène (210,85) [*198,7*], 20 méthylal Ā (207,5) [*204,3*] : 197 ??
N. B. — δ = 980∽. — Le méthylal Ā (mélange de 3 corps), préparé à partir d'alc. Ā de mélasses, avait une odeur sulfurée, probablement due à l'éther de l'ac. b.-sulfonique employé. Le mél. az. tern. est verdâtre, à cause du nitrosob., dû à l'ald. provenant du trioxyméth. Peut-être y a-t-il, enfin, dans une certaine mesure, formation de formal benzyl. et d'alc. Ā? En tous cas, l'az. n'est pas certain, et l'opération devrait être refaite dans des conditions meilleures. [2296]
Op. s. : alc. propylique (97,2) [*95*], nitrométhane (101,2) [*<94,5*], acétal (104,5) [*89,15*].
Di M. É. carb. (102,0) [*95*], nitrométhane (101,2) [*x*], acétal (104,5) [*<92*].

372. Alcools, Dérivés sulfurés, Éthers sels.

5? alc. M (64,7) [*39,35*], 19? sulfure de carbone (46,25) [*50,95*], 14? form. É (54,15) [*37,65*] : 35,9.
N. B. — La présence de CS^2 semble déterminer une action sensible entre l'alc. et le form. Le form. M ainsi produit donne avec CS^2 un mélange az., bouillant à 24°75. Pratiquement, on constate que la distillation commence vers 26°5, à cause notamment de l'alc. É. A chaque rectification, on recueille un produit de tête, mais on isole assez aisément le mél. ternaire, aux environs de 35°9. Déjà à temp. ordin. la réaction aurait lieu : au bout de 2 mois, la transformation est assez avancée (*). CS^2 forme-t-il d'abord des traces de produit d'addition? Mixtion : 14 form., 5 alc., 19 CS^2 à 12°2 ⟶ 3°2. [2297]
Alc. M (64,7) [*40,15*], sulfure de carbone (46,25) [*54*], acétate M (57,0) [*37,65*] : 37. [2298]
Alc. É (78,3) [*46,1*], sulfure de carbone (46,25) [*71,8*], acét. E (77,05) [*42,4*] : pas azéotropisme. [2299]
Alc. P̄ (82,45) [*46,1*], sulfure de carbone (46,25) [*74,8*], acet. E (77,05) [*44,6*] : pas azéotropisme. [2300]
Op. s. : alc. M (64,7) [*41,5*], CS^2 (46,25) [*59*], borate M (65∽) [*37,65*].
Alc. É (78,3) [*41,5*], sulfure de carbone (46,25) [*x*], borate M (65∽) [*12,4*].

373. Alcools, Dérivés sulfurés, Hydrocarbures.

Alc. M (64,7) [*36,5*], CS^2 (46,25) [*31,75*], tri. M. éthylène (37,15) [*37,65*] : pas azéotropisme. [2301]
Alc. M (64,7) [*pas az.*], CS^2 (46,25) [*58,35*], benzène (80,2) [*37,65*]. — Golodetz [*195,198*b]. [2302]
Op. s. : alc. M (64,7) [*≤65*], mercaptan propylique (67,5) [*50,6*], hexane *n.* (68,95) [*63∽*].

(*) M. Wuyts, à qui nous signalons [X. 1916] cette réaction, la note soigneusement, voulant l'étudier dit-il, et la publier par lui-même ou par un de ses élèves! Peut-être ferons-nous bien ce travail nous-même...



374. Alcools. Dérivés sulfurés, Oxydes.

7 alc. M (64,7) [*37,25*], 55 sulfure de carbone (46,25) [*41,82*], 38 méthylal (42,25) [*37,65*] : 35,55. Très net.
N. B. — Mixtion : à 16°2 ⟶ 7°8. [*2303*]

375. Alcools, Eau, Éthers-sels.

9 alc. É (78,3), 7,8 eau (100), 83,2 acét. É (77,05) : 70°3; δ 9085. WADE [*674/5*].
8,4 — 9 — 82,6 — 70.23 [0°15 < E (eau, acétate É)].
Sous 25 mm : 4, 4, 92 °/o et — 1°4 [0,02 < E (eau. acétate É)].
Sous 1446 mm : 12,1; 10,3; 77,6 °/o et 88°96 [0,22 < E (eau, acétate É)].
La conc. de l'eau diffère donc peu de celle dans son mél. binaire avec l'éther sel. (Dosage par la méthode des points-milieux : 6 pressions, 9 distillations). MERRIMAN [*404*, p. 1809]. [*2304*]
Op. s. : alc. allylique (96,95) [*x*], eau (100) [*93*], formiate isobutylique (98,3) [*88,2*].
Alc. propylique (97,2) [*x*], eau (100) [*93*∽], form. B̄ (98,3) [*87,72*].
Alc. propylique (97,2) [*x*], eau (100) [*94*], acét. propylique (101,55) [*87,72*].

376. Alcools, Eau, Hydrocarbures.

N. B. — Les systèmes où interviennent le benzène, le R. hexane, le R. hexadiène 1. 3. et le R. hexène ont été étudiés par nous, dès avril 1909. (Cf. *App.*, note 1). — On peut extraire l'eau des alc. inférieurs à partir de l'É, en distillant en présence de b. ou d'un des trois hydrures cités. On peut extraire le b. ou un de ces trois hydroc. de leur mélange avec un alcool supérieur (B̄ ou moins volatil). — L'alc. M n'étant pas az. avec l'eau, on pouvait s'attendre au non-az. des systèmes ternaires comprenant ces deux substances. Le fait a été vérifié dans quelques cas.

Alc. méthylique (64,7) [*x*], eau (100) [*47,05*], diallyle (60,2) [*pas az.*] : pas azéotropisme. L. (1909). [2305]
Alc. M (64,7) [*61,55 Hé*], eau [*50,6*], hexane *n.* (68,95) [*pas az.*] : pas azéotropisme. L. (1909). [2306]
Alc. M (64,7) [*69,25 Hé*], eau [*58,35*], benzène (80,2) [*pas az.*] : pas azéotropisme.
Comme le dit YOUNG, le non-az. pouvait être prévu en examinant les données relatives aux autres alcools; car la temp. d'ébullition « devrait dépasser 60° », donc être supérieure à celle du système (alc. M, b.); la première fraction qui distille est du reste constituée par ce mélange. — Une remarque analogue peut être faite pour tous les systèmes suivants, où entre l'alc. méthylique. — LECAT. [2307]
Alc. M (64,7) [*68,95*], eau [*54,2*], cyclohexane (80,75) [*pas az.*] : pas azéotropisme.
N. B. — La T. C. D. du système est 90°8∽. Cf. texte, n° **21**, et le système [*670*]. [2308]
Alc. M (64,7) [*68,9 Hé*], eau [*56,38*], cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*pas az.*] : pas azéotropisme. [2309]
Alc. M (64,7) [*70,8 Hé*], eau [*55,9*], cyclohexène (82,75) [*pas az.*] : pas azéotropisme. [2310]
Alc. M (64,7) [*84,1 Hé*], eau [*pas az.*], toluène (110,7) [*pas az.*] : pas azéotropisme. YOUNG [*712*]. [2311]
Alc. éthylique (78,3) [*x*], eau [*53,5*], diallyle (60,2) [*78,15*] : 52∽. LECAT (1909). [*2312*]
Alc. E (78,3) [*61,55 Hé*], eau [*58,68*], hexane *n.* (68,95) [*78,15*] : 56,6. Donc 2,05 — 4,95 — 21,55° plus bas que les 3 mélanges az. binaires. YOUNG [*717*] en conclut que, théoriquement, l'hexane convient moins bien que le benzène pour préparer l'alcool absolu. [*2313*]
18,5 alc. E (78,3) [*69,25 Hé*], 7,4 eau [*68,25*], 74,1 b. (80,2) [*78,15*] : 64,86 †. °/o moléc. : 22,8 — 23,3 — 53,9. Dosage par densité. Par distillation : 18,5 — 7,4 — 74,1 °/o. — YOUNG, *al.* [*717*, p. 739]. — $\lambda_1 = 16{,}45$; $\lambda_2 = 19{,}55$. LECAT. — † C'est-à-dire 3,38 — 4.39 — 13,29° plus bas que les trois mélanges az. binaires. YOUNG [*702, 710a, 711/a*] en tire sa méthode de préparation de l'alcool absolu. Cf. texte, n° **50**, pp. 57/8 et n° **54**, pp. 60/1. [*2314*]
17 alc. É (78,3) [*68,95*], 7 eau [*61,9*], 76 cyclohexane (80,75) [*78,15*] : 62,1; donc : 2°8 — 7∽ — 17° plus bas que les 3 mélanges az. binaires. Le cyclohexane serait donc théoriquement préférable à l'hexane et au benzène pour préparer l'alcool absolu. Cf. [*2314*]. [*2315*]
20 alc. éthylique (78,3) [*68,9*], 7 eau [*66,7*], 73 cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*78,15*] : 63,6. [*2316*]
20 alc. É (78,3) [*70,8*], 7 eau [*66,7*], 73 cyclohexène (82,75) [*78,15*] : 64,05. Hé. à temp. ordinaire. [*2317*]
Alc. E (78,3) [*x*], eau [*72*], heptane *n.* (98,45) [*78,15*] : 69,5∽. [*2318*]
Alc. E (78,3) [*x*], eau [*73*], M. cyclohexane (101,8) [*78,15*] : 70,5∽. [*2319*]
Alc. É (78,3) [*84,1 Hé*], eau [*76,75*], toluène (110,7) [*78,15*] : 74,55. YOUNG [*705*, p. 83]. [*2320*]
Alc. isopropylique (82,45) [*61,55*], eau [*61*], hexane *n* (68,95) [*80,37*] : 58,2. LECAT (1909).
Déjà YOUNG [*712, 715*] avait considéré l'azéotropisme comme très probable. [*2321*]
18,7 alc. isopropylique (82,45) [*69,25*], 7,5 eau [*71,92*], 73,8 benzène (80,2) [*80,37*] : 66,51.
°/o moléc. : 18,6 — 24,9 — 56.5. Dos. par dens. YOUNG, *al.* [*717*, p. 745]. — $\lambda_1 = 15.6$; $\lambda_2 = 19$. L. [*2322*]
18,5 alc. isopropylique (82,45) [*68,95*], 7,5 eau [*68,5*], 74 cyclohexane (80,75) [*80,37*] : 64,3. [*2323*]
Alc. isopropylique (82,45) [*68,9*], eau [*70,4*], 71 °/o cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*80,37*] : 65,7. [*2324*]

21,5 alc. isopropylique (82,45) [*70,8*], 7,5 eau (100) [*71*], 71 cyclohexène (82,75) [*80,37*] : 66,1. **[2325]**
Alc. isopropylique (82,45) [*84,1*], eau [*80,6*], toluène (110,7) [*80,37*] : 76,2. LECAT. — Déjà YOUNG [*705*, p. 85] avait considéré l'azéotropisme comme probable. **[2326]**
Alc. B. 3. (82,55) [*61,55 Hé*], eau [*63,7*], hexane *n.* (68,95) [*79,9*] : 58,9. **[2327]**
21,4 alc. B. 3. (82,55) [*69,25 Hé*], 8,1 eau [*73,95*], 70,5 benzène (80,2) [*79,91*] : 67,30. Proportions molèc. : 17,5 — 27,5 — 55,0. YOUNG, *al.* [*717*, p. 746; cf. *712*, pp. 232/4]. — $\lambda_1 = 15{,}0$: $\lambda_2 = 18{,}75$. LECAT. **[2328]**
21∞ alc. B. 3. (82,55) [*68,95 Hé*], 8 eau [*71,8*], 71∞ cyclohexane (80,75) [*79,9*] : 65. **[2329]**
Alc. B. 3. (82,55) [*68 9 Hé*], eau [*73,3*], 68,5 cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*79,9*] : 66,7. **[2330]**
Alc. B. 3. (82,55) [*70,8 Hé*], eau [*73,7*], 69 cyclohexène (82,75) [*79,9*] : 67. **[2331]**
5∞ alc. allylique (96,95) [*61,55 Hé*], 5∞ eau [*66*], 90∞ hexane *n.* (68,95) [*88,2*] : 59,7. **[2332]**
9,3 alc. allylique (96,95) [*69,25 Hé*], 8,6 eau [*76,9*], 82 b. (80,2) [*88,2*] : 68.3. LECAT (*1909*) (1)*. **[2333]**
9,16 alc. allylique (97,05) [*69,25 Hé*], 8,58 eau [*76,75*], 82,26 b. (80,12) [*88,0*] : 68,21.**
* Dosé par Br. par ð et par points-milieux. ** Id. — Ce système ressemble fort à [*2340*], bien que les propriétés chim. des alcools all. et P soient très différentes; mais ce sont les propriétés physiques qui interviennent : WALLACE, *al.* [*680b*; *680d*, pp. 1961/2] (en 1912). **[2334]**
11 alc. allylique (96,95) [*68,95 Hé*], 8 eau [*74*], 81∞ cyclohexane (80,75) [*88,2*] : 66,18.
N. B. — Dosé par mesure de densité, d'indice de brôme, et par l'eau. — $\lambda_1 = 17{,}8$; $\lambda_2 = 21{,}5$. **[2335]**
Alc. allylique (69,95) [*68,9 Hé*], eau [*76*], cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*88,2*] : 67,5. **[2336]**
11∞ alc allylique (96,95) [*70,8 Hé*], 8,5∞ eau [*76,3*], 80,5∞ cyclohexène (82,75) [*88,2*] : 67.95. **[2337]**
Alc. allylique (96,95) [*84,1 Hé*], eau [*92,5*], toluène (110.7) [*88,2*] : 80,2 Hé. **[2338]**
Alc. P (97,2) [*61,55 Hé*], eau [*65,65*], hexane *n.* (68,95) [*87,72*] : 59,95. YOUNG *al.* [*717*]. **[2339]**
9 alc. P (97,2) [*69,25 Hé*], 8,6 eau [*77,12*], 82,4 benzène (80,2) [*87.72*] : 68,48.
Proportions molèc. : 8,9 — 28,3 — 62.8. YOUNG, *al.* [*717*]. — $\lambda_1 = 14{,}95$; $\lambda_2 = 18{,}85$. L. **[2340]**
10 alc. P (97,2) [*68.95 Hé*], 8,5 eau [*74,3*], 81,5∞ cyclohexane (80,75) [*87,72*] : 66.55. **[2341]**
12∞ alc. P (97,2) [*68.9 Hé*], 9∞ eau [*76,1*], 79 cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*87,72*] : 67,75. **[2342]**
11,5 alc. P (97,2) [*70,8 Hé*], 9 eau [*76,6*], 79,5 cyclohexène (82,75) [*87,72*] : 63,2. **[2343]**
Alc. P (97,2) [*84,1 Hé*], eau [*92,6*], 50? toluène (110,7) [*87,72*] : 80,05 Hé. **[2344]**
Alc. butylique 2. (99,6) [*61,55 Hé*], eau [*67,5*], hexane *n.* (68,95) [*88,5*] : 61,1. **[2345]**
Alc. B. 2. (99,6) [*69,25 Hé*], eau [*79*], b. (80,2) [*88,5*]; az. douteux. YOUNG, *al.* [*717*, p. 752] considèrent l'az. comme très probable. — Visiblement, voisinage de la limite. Refaire en très grand! LECAT. **[2346]**
Alc. B. 2. (99,6) [*68,95 Hé*], eau [*76*], cyclohexane (80,75) [*88,5*] : 67∞. **[2347]**
Di. M. É. carb. (102) [*69,25 Hé*], eau [*pas az.*], b. (80,2) [*87∞*] : pas az. Prévu. Vérifié. LECAT. — Y., *al.* [*717*, p. 572] considère l'az. comme possible mais douteux, de même qu'avec le 3. B. carbinol (113,5∞). **[2348]**
Di. M. E. carb. (102) [*68,95 Hé*], eau [*78,2*], cyclohexane (80,75) [*87∞*] : pas azéotropisme (?). **[2349]**
Di. M. E. carb. (102) [*84,1 Hé*], eau [*99,2*], toluène (110,7) [*87∞*] : 82∞ Hé. **[2350]**
Alc. isobutylique (108) [*61,55 Hé*], eau [*68,1*], hexane *n.* (68,95) [*89,92*] : pas azéotropisme. **[2351]**
Alc. isobutylique (108) [*69,25 Hé*], eau [*79,45*], benzène (80,2) [*89,92*] : Hé. **[2352]**
Alc. isobutylique (108) [*68,95 Hé*], eau [*78,1*], cyclohexane (80,75) [*89,92*] : pas azéotropisme. **[2353]**
Alc. isobutylique (108) [*68,9 Hé*], eau [*79,35*], cyclohexadiène 1. 3. (80.8) [*89,92*] : pas azéotropisme. **[2354]**
Alc. isobutylique (108) [*70,8 Hé*], eau [*80,5∞*], cyclohexène (82,75) [*89,92*] : Hé 69,5∞. **[2355]**
Alc. isobutylique (108) [*84,1 Hé*], eau [*101,15*], toluène (110,7) [*89,9*] : 83 *Hé*. **[2356]**
Alc. B̄ (108) [*x*], eau [*107,4*], éthylbenzène (136,15) [*89,92*] : 89,5∞. Hé. **[2357]**
Alc. B (116,9) [*70,8 Hé*], eau [*82,5∞*], cyclohexène (82,75) [*92,25 Hé*] : 70,22 Hé. **[2358]**
Op. s. : alc. É (78,3) [*x*], eau [*<35,5*], pentane *n.* (36,15) [*78.15*].
Alc. É (78,3) [*x*], eau (100) [*39∞*], di. M. allène α α (40,8) [*78,15*].
Alc. É (78,3) [*x*], eau (100) [*y*], hexène *n.* α (67,9) [*78,15*].
Alc. B. 3. (82,55) [*84,1 Hé*], eau [*y*], toluène (110,7) [*79,9*].
Alc. P (97,2) [*x*], eau [*<87,5*], heptane *n.* (98,45) [*87,72*].
Alc. P (97,2) [*x*], eau [*<88,5*], M. cyclohexane (101,8) [*87,72*].
Alc. P (97,2) [*x*], eau [*95*], octane *n.* (125,8) [*87,82*].
Di. M. É. carb. (102) [*61.55 Hé*], eau [*68,5∞*], hexane *n.* (68,95) [*87∞*].
Di. M. É. carb. (102) [*68.9 Hé*], eau [*79,6*], cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*87∞*].
Di. M. É. carb. (102) [*70.8 Hé*], eau [*80,5*], cyclohexène (82,75) [*87∞*].
Alc. isobutylique (108) [*x*], eau (100) [*92,2*], heptane *n.* (98,45) [*89,9*].

---

(1) Nous sommes en mesure de prouver que nous possédions ce résultat en *avril 1909*. La raison pour laquelle il n'a, malgré nous, pas été publié plus tôt (ainsi que beaucoup d'autres) est exposée dans l'*Appendice*, note (1).

Alc. isobutylique (108) [*x*], eau (100) [*104*], octane *n*. (125,8) [*89,9*].
Alc. B (116,9) [*84,1 Hé*], eau [105,5], toluène (110,7) [*92,25 Hé*].
Alc. Ā (131,8) [*x*], eau [*127,0*], *m*. xylène (139,0) [*94,9 Hé*].

377. Alcools, Eau, Oxydes.

Alc. éthylique (78,3) [*34,15*], eau (100) [*pas az.*], éther (34,6) [*78,15*]. Pas az. Cf. Wade, *al.* [*676*'7]. [2359]
Alc. all. (96,95) [*x*], eau [*93,5*], di. M. allène-(CH^3OH) (117∽; v. *App.*) [*88,2*] : ∽87,3 Hé. L (1909). [2360]
Alc. P (97,2) [*x*], eau [*94*], di. M. allène-$(CH^3OH)^2$ (117∽; v. *App.*) [*88,72*] : 87,5 Hé. L. (1909). [2361]
Op. s. : alc. allylique (96,95) [<*97*], eau (100) [*94*], acétal (104,5) [*88,2*].
Alc. propylique (97,2) [<*97*], eau (100) [<*94,5*], acétal (104,5) [*87,72*].
Alc. isobutylique (97,2) [<*97*], eau (100) [<*101*], acétal (104,5) [*89,92*].

378. Alcools, Eau, Substances diverses.

Glycérine (290∽), eau (100), ammoniac (—33,5). Voir Schreber [*560*]. [2362]
Op. s. : alc. butylique normal (116,9) [*92,5*], eau (100) [*114,5?*], pyridine (115,5) [*92,25*].

379. Alcools, Éthers-sels, Hydrocarbures.

Alc. M (64,7) [*72,8*], acétate E (77,05) [*54,2*], cyclohexane (80,75) [*62,3*] : pas azéotropisme. [2363]
Alc. É (78,3) [*72,8*], acét. E (77,05) [*64,9*], cyclohexane (80,75) [*71,8*] : 64,3 (?).
Douteux, car utilisé cyclohexane impur. Refaire! [2364]
Alc. propylique (82,45) [*72,8*], acét. E (77,05) [*68,6*], cyclohexane (80,75) [*74,8*] : 68,3∽. [2365]
Cyclohexanol (160,65) [*144,1*], oxal. M (163,3) [*149,9*], pinène α (155,8) [*155,6*].
Action chim. double : fixation (lente) de l'alcool sur le pinène et act. entre le cyclohexanol et l'oxal. [2366]
Cyclohexanol (160,65) [*154,8*], oxal. M (163,3) [*156,3*], mésitylène (164) [*155,6*] : <154,5. [2367]
Cyclohexanol (160,65) [*156,7*], oxal. M (163,3) [*159,28*], carvène (177,8) [*155,6*].
Act. chim. double : fixation (lente) de l'alc. sur le carvène et act. entre le cyclohexanol et l'oxal. [2368]
Alc. oct. 2. (178,7) [*172,5*], lactate isobutylique (182,15) [*174,4*], carvène (177,8) [*177,3*∽].
Il semble que le lactate détermine la fixation de l'alcool sur le carvène, car il se forme une quantité notable de matière résineuse, ∽incolore. [2369]
Op. s. : *alc. M (64,7) [*47,7*] form. É (54,1) [*47,05*], diallyle (60,2) [*50,95*].
Alc. É (78,3) [*74*], propionate M (79,7) [*64,9*], cyclohexène (80,75) [*73,2*].
*Alc. É (78,3) [*72*], form. P (80,8) [*68 25*], benzène (80,2) [*73,5*].
Alc. isopropylique (82,45) [*72*], form. P (80,8) [*71,92*], benzène (80,2) [*77,5*].
*Alc. B. 3. (82,55) [*72,8*], acét. É (77,05) [*71,8*], cyclohexane (80,75) [*75,2*].
Alc. B̄ (108) [<*108*], isobutyrate É (110,1) [*101,15*], toluène (110,7) [*105,5*].
Alc. Ā (131,8) [*136*], acétate Ā (138,8) [*127,0*], métaxylène (139) [*131,3*].
Cyclohexanol (160,65) [*147*], lactate É (155) [*149,9*], pinène α (155,8) [*153,5*∽].
Cyclohexanol (160,65) [*161*∽], oxal. M (163,3) [*159*], cymène (175,3) [*155,6*].
Pinacone (tétra-M.-éth.-glycol) (171,5) [*x*], lact. P (171,7) [*y*], pseudocumol (169) [*168*∽].
Pinacone (tétra. M.-éth.-glycol) (171,5) [*166,35*], lact. P (171,7) [*x*], carvène (177,8) [*168*∽].

380. Alcools, Éthers sels, Oxydes.

Op. s. : alc. propylique normal (97,2) [*98*], acét. P (101,55) [<*94,5*], acétal (104,5) [*94*].
Cyclohexanol (160,65) [*150*], lact. É (155) [<*155,3*], anisol (153,85) [*153*∽].
Cyclohexanol (160,65) [*152,7*], oxal. M (163,3) [<*155,3*], anisol (153,85) [*155,6*].
Pinacone (tétra. M. éth.-glycol) (171,5) [*167,0*], lact. P (171,7) [*169*], phénétol (171,5) [*168*∽].

381. Alcools, Hydrocarbures (*bis*).

Alc. M (64,7) [*77,5*], benzène (80,2) [*54,2*], cyclohexane (80,75) [*58,35*] : pas azéotropisme. L. (1909). [2370]
Alc. M (64,7) [*79,45*], benzène (80,2) [*55,9*], cyclohexène (82,75) [*58,35*] : pas azéotropisme. L. (1909). [2371]
Alc. M. (64,7) [*pas az.*], benzène (80,2) [*pas az.*], toluène (110,7) [*58,35*]. — Cf. Golodetz [*195,198 a*]. [2372]
Alc. M (64,7) [*79,2*], cyclohexane (80,75) [*56,38*], R. hexadiène 1. 3. (80,8) [*54,2*] : pas az. L. (1909). [2373]
Alc. É (78,3) [*77,5*], benzène (80,2) [*64,9*], cyclohexane (80,75) [*68,25*] : pas azéotropisme. [2374]
Alc. P (97,2) [*77,5*], benzène (80,2) [*74,3*], cyclohexane (80,75) [*77,12*] : <74 (?). [2375]
Op. s. : alc. P̄ (82,45) [*77,5*], benzène (80,2) [*68,6*], cyclohexane (80,75) [*77,12*].
Alc. P (97,2) [*79,45*], benzène (80,2) [*76,6*], cyclohexène (82,75) [*77,12*].
Alc. P (97,2) [*79,2*], cyclohexane (80,75) [*76,1*], cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*74,3*].
Alc. B̄ (108) [*77,5*], benzène (80,2) [*78,1*], cyclohexane (80,75) [*79,85*].
Alc. isobutylique (108) [*79,45*], benzène (80,2) [*80,5*], cyclohexène (82,75) [*79,85*].

382. Alcools, Hydrocarbures, Oxydes.

Alc. M (64,7) [*35,3*], **tri. M. éthylène** (37,15) [*41,82*], **méthylal** (42,25) [*31,75*] : pas azéotropisme. [2376]
Cyclohexanol (160,65) [*150,45*], **pinène α** (155,8) [*<153,5*], **anisol** (153,85) [*149,9*] : pas azéotropisme. [2377]
Op. s. : pinacone (tétra. M. éth.-glycol) (171,5) [*x*], menthène (170,8) [*169*], phénétol (171,5) [*y*].

383. Alcools halogénés, Dérivés halogénés, Éthers sels.

Dichlorhydr. α (174,5) [*171,2*], **chl. benzyle** (179,35) [*170∞*], **lact. P** (171,7) [*166,5*] : pas azéotropisme. [2378]
Op. s. : dichlorhydrine α (174,5) [*177,35*], bromtoluol *o.* (181,75) [*<173,5*], oxal. É (185) [*<167,7*].

384. Alcools halogénés, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Dichlorhydrine α (174,5) [*174,8*], **chl. benzyle** (179,35) [*165,75*], **carvène** (177,8) [*166,5*] : 165,5 (?). [2379]
Op. s. : dichlorhydrine α (174,5) [*174*], chl. benzyle (179,35) [*165*], cymène (175,3) [*166,5*].
Dichlorhydrine α (174,5) [*177,3*], bromtoluol *o.* (181,75) [*165,75*], carvène (177,8) [*167,7*].

385. Alcools halogénés, Éthers sels, Hydrocarbures.

Dichlorhydr. α (174,5) [*156,7*], **oxal. M** (163,3) [*165,75*], **carvène** (177,8) [*162*] : pas azéotropisme. [2380]
Dichlorhydrine α (174,5) [*166,35*], **lact. P** (171,7) [*165 75*], **carvène** (177,8) [*170∞*] : 165,5 (?). [2381]
Op. s. : dichlorhydrine α (174,5) [*161∞*], oxalate M (163,3) [*165*], cymène (175,3) [*162*].

386. Alcools halogénés, Hydrocarbures (*bis*).

Op. s. : dichlorhydrine α (174,5) [*162,7*], pinène β (163,8) [*x*], mésitylène (164,0) [*y*].
Dichlorhydrine α (174,5) [*<168*], pseudocumol (169) [*x*], menthène (170,8) [*y*].

387. Aldéhydes, Cétones, Dérivés halogénés.

Op. s. : ald. croton. (102,15)[*100,8*], di. É. cétone (102,2) [*x*], i. allyle (102,0) [*99∞*].
Aldéhyde croton. (102,15) [*100,9*], M. P. cétone (102,25) [*<99,7*], i. P (102,4) [*x*].

388. Aldéhydes, Dérivés halogénés, Éthers-sels.

30? parald. (124) [*117,9*], **45? tétrachloréth.** (120,8) [*122,5*], **25? form. Ā** (123,6) [*118,75*] : **117,6∞**.
N. B. : la densité à 0° est 1,274∞. [2382]
Op. s. : ald. croton. (102,15) [*x*], i. P (102,4) [*<101*], butyrate M (102,75) [*<99,7*].
*Paraldéhyde (124) [*x*], br. Ā (120,2) [*122,5*], form. d'isoamyle (123,6) [*118,5*].

389. Aldéhydes, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Ald. benz. (179,2) [*174,8*], **chl. benzyle** (179,35) [*171,2*], **carvène** (177,8) [*177,9*] : pas azéotropisme. [2383]
N. B. — Distillation dans gaz inerte.
Op. s. : *furfurol (161,5) [*154,5*], trichlorhydrine (158) [*153*], pinène α (155,8) [*x*].
Ald. benz. (179,2) [*174*], chl. benzyle (179,35) [*171*], cymène (175,3) [*177,9*].
Ald. benz. (179,2) [*177,3*], bromtoluol *o.* (181,75) [*171,2*], carvène (177,8) [*179,0*].

390. Aldéhydes, Éthers sels, Hydrocarbures.

Furfurol (161,5) [*144,1*], **oxal. M** (163,3) [*153*], **pinène α** (155,8) [*<160,6*] : pas azéotropisme. [2384]

391. Amines, Cétones, Hydrocarbures.

Op. s. : propylamine (49,7) [*54,5*], acétone (56,25) [*x*], diallyle (60,2) [*48,5*].
Di. É. am. (56) [*54*], acétone (56,25) [*x*], diallyle (60,2) [*51,5*].

392. Amines, Dérivés halogénés (*bis*).

Op. s. : aniline (184,35) [*181,5∞*], perchloréthane (185) [*180,3*], bromtoluol *p.* (185) [*x*].

393. Amines, Dérivés halogénés, Éthers sels.

Aniline (184,35) [*177,35*], **bromtoluol *o.*** (181,75) [*181,5∞* ; action !], **oxal. É** (185) [*178,6*].
Impossible de constater l'az. ; formation rapide d'oxamide, accélérée par la présence du bromtoluol : l'alcool passe en tête, puis ascension rapide de la température. [2385]
Aniline (184,35) [*180,4*], **bromtoluol *p.*** (185) [*181,5∞*; act. !], **oxal. É** (185) [*180,3*] : action chimique. [2386]
Op. s. : di. É. amine (56) [*56∞*], chl. éthylidène (57,5) [*53∞*], acétate M (57,0) [*52*].

394. Amines, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Aniline (184,35) [*177,3*], **bromtoluol *o.*** (181,75) [*171,35*], **carvène** (177,8) [*178,65*] : pas azéotropisme. [2387]
Op. s. : di. É. amine (56) [*56,5*], chlorure éthylidène (57,5) [*x*], diallyle (60,2) [*52*].



395. Amines, Dérivés nitrés, Eau.

Aniline (184,35), nitrobenzène (210,85), eau (100). — Essai grossier : LAZARUS [*325*]. [2388]

395a. Amines, Eau, Oxydes.

Tri. É. amine (89,4) [*34,15*], eau (100) [*pas az.*], éther éthylique (34,5) [*az.*]. Influence de l'éther sur le système (am., eau). Isothermes. MEERBURG [*396a*, p. 59 et suiv., partie. pp. 73/90]. [2388*a*]

396. Amines, Eau, Phénols.

Tri. É. am. (89,4) [*pseudo-az.*], eau (100) [*pas az.*], phénol (181,5) [*az.*]. Étude de l'influence du phénol sur le système (amine, eau). MEERBURG [*396a*, p. 97 et suiv.]. [2388*b*]

Aniline (184,35), eau (100), phénol (181,5). — SCHREINEMAKERS [*564*, p. 477/9 ; *581*, p. 367/9]. [2389]

397. Amines, Éther-sels, Hydrocarbures.

Aniline (184,35) [*172,2*], oxalate É (185) [*171,35*], carvène (177,8) [*181,5∞*] : action chimique ! [2390]

Op. s. : di. É. am. (56) [*47,7*], formiate É (54,15) [*x*], diallyle (60,2) [*y*].

398. Amines, Hydrocarbures (*bis*).

Op. s. : aniline (184,35) [*170,8*], pseudocumol (169) [*x*], menthène (170,8) [*167,5∞*].

399. Cétones, Dérivés halogénés, Dérivés nitrés.

Op. s. : di. É. cétone (102,2) [*x*], i. allylique (102) [*99,1*], nitrométhane (101,2) [*100,8*].

Di. É. c. (102,2) [*x*], i. P (102,4) [*99,1*], nitrométhane (101,2) [*100,9*].

M. P. c. (102,25) [*x*], i. all. (102) [*99,15*], nitrométhane (101,2) [*100,9*].

400. Cétones, Dérivés halogénés, Éther-sels.

M. É. cétone (79,6) [*75,5*], CCl^4 (76,75) [*79,25*], propionate M (79,7) [*73,8*] : pas azéotropisme. [2391]

Di. É. c. (102,2) [*99,6*], i. allyle (102) [*101,35*], acét. P (101,55) [*100,8*] : azéotropisme (?). [2392]

Op. s. : M. É. c. (79,6) [*75,7*], CCl^4 (76,75) [*79,45*], form. P (80,8) [*73,8*].

Di. É. c. (102,2) [*99,6*], i. allylique (102) [*101,35*], acétate P (101,55) [*100,8*].

M. P. c. (102,25) [*99,6*], iodure allylique (102) [*101,35*], acét. P (101,55) [*100,9*].

401. Cétones, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Acétone (56,25) [*66,3*], chl. isobutylique (68,85) [*56*], hexane *n.* (68,95) [*55,8*] : pas azéotropisme. [2393]

M. É. c. (79,6) [*76,5*], CCl^4 (76,75) [*72∞*], cyclohexane (80,75) [*73,8*] : pas azéotropisme (?). [2394]

Di. É. c. (102,2) [*99*], i. allyle (102) [100,5], M. cyclohexane (101,8) [*100,8*] : azéotropisme (?). [2395]

Op. s. : M. P. c. (102,25) [*99,5*], i. propylique normal (102,4) [*100,6*], M. cyclohexane (101,8) [*x*].

402. Cétones, Dérivés halogénés, Oxydes.

Op. s. : di. É. c. (102,2) [*102,3∞*], i. propylique normal (102,4) [*101*], acétal (104,5) [*100,9*].

403. Cétones, Dérivés nitrés, Eau.

65 ? di. É. c. (102,2) [*x*], 17 ? nitrométhane (101,2) [*82,9 Hé*], 18 ? eau (100) [*99,1*]. Hé 82,4 ; très net. La couche inférieure occupe 1/6∞ du volume total. [2396]

404. Cétones, Dérivés nitrés, Éthers-sels.

Di. É. cétone (102,2) [*<99,5*], nitrométhane (101,2) [*101,35*], acétate P (101,55) [*99,1*] : 99,0 (?). [*2397*]

Op. s. : M. P. c. (102,25) [*< 99,5*], nitrométhane (101,2) [*101,35*], acét. P (101,55) [*99,15*].

405. Cétones, Dérivés nitrés, Hydrocarbures.

Op. s. : di. É. cétone (102,2) [*x*], nitrométhane (101,2) [*98,2∞*], heptane *n.* (98,45) [*99,1*].

Di. É. cétone (102,2) [*< 99*], nitrométhane (101,2) [*100,5*], M. cyclohexane (101,8) [*99,1*].

M. P. cétone (102,25) [*< 99*], nitrométhane (101,2) [*100,6*], M. cyclohexane (101,8) [*99,15*].

406. Cétones, Dérivés sulfurés, Éthers-sels.

Acétone (56,25) [*40,15*], CS^2 (46,25) [*56,0*], acétate méthylique (57,0) [*39,25*] : pas azéotropisme (?). [2398]

Op. s. : acétone (56,25) [*x*], mercaptan P (67,5) [*56,0*], acétate M (57,0) [*54,5*].

M. É. cétone (79,6) [*x*], mercaptan P (67,5) [*79,25*], propionate M (79,7) [*65,5∞*].

M. É. cétone (79,6) [*x*], thiophène (84) [*79,45*], form. P (80,8) [*76∞*].

Di. É. cétone (102,2) [*x*], sulfure éthylique (92,3∞) [*101,35*], acétate propylique (101,55) [*90∞*].

407. Cétones, Dérivés sulfurés. Hydrocarbures.

Op. s. : M. É. cétone (79,6) [<65], mercaptan P (67,5) [*68*∞], hexane normal (68,95) [*65,5*∞].
M. É. cétone (79,6) [*x*], thiophène (84) [*72*∞], cyclohexane (80,75) [*76*∞].

408. Cétones, Eau, Oxydes.

Op. s. : di. É. cétone (102,2) [< *97*], eau (100) [*101*], acétal (104,5) [*82,9*].
M. P. cétone (102,25) [< *97*], eau (100) [*x*], acétal (104,5) [*82,9*].

409. Cétones, Eau, Phénols.

Acétone (56,25), eau (100), phénol (181,5). — Équilibre entre les deux couches [*563*, p. 78/88]; courbe des temp. maximées [*563*, p. 88/91]. La cétone abaisse la temp. d'ébullition du système (eau, phénol) : Schreinemakers [*563*; *570* 2; *586*, p. 9/64]. [2399]

410. Cétones, Éthers-sels, Hydrocarbures.

M. E. cétone (79,6) [*72*], formiate P (80,8) [*78,35*], benzène (80,2) [*79,45*] : pas azéotropisme. [2400]
Op. s. : M. É. c. (79,6) [*77,5*∞], prop. M (79,7) [*78,35*], benzène (80,2) [*79,25*].
M. É. cétone (79,6) [*74*], prop. M (79,7) [*72*∞], cyclohexane (80,75) [*79,25*].
M. É. cétone (79,6) [*x*], form. P (80,8) [*72*∞], benzène (80,2) [*79,45*].
Di. É. cétone (102,2) [<*96,5*], acétate P (101,55) [*98,2*∞], heptane *n.* (98,45) [*101,35*].
Di. É. cétone (102,2) [*x*], acétate P (101,55) [*100,5*∞], M. cyclohexane (101,8) [*101,35*].
Cyclohexanone (156,7) [*x*], but. B (157) [*154,8*], pinène α (155,8) [*156,4*∞].

411. Cétones, Éthers sels, Oxydes.

Op. s. : diéthylcétone (102,2) [*98*], acétate P (101,55) [*101*], acétal (104,5) [*101,35*].

412. Cétones, Hydrocarbures (*bis*).

Op. s. : M. É. cétone (79,6) [*77,5*], benzène (80,2) [*72*∞], cyclohexane (80,75) [*78,35*].
M. É. cétone (79,6) [*79,2*], cyclohexane (80,75) [*73*∞], cyclohexadiène 1. 3. (80,8) [*72*∞].

413. Cétones, Hydrocarbures, Oxydes.

Cylohexanone (156,7) [*150,45*], pinène α (155,8) [*152,5*], anisol (153,85) [*151,8*] : pas azéotropisme (?). [2401]
Op. s. : acétone (56,25) [*x*], diallyle (60,2) [*56,1*∞], ox. É. P (63,6) [*54,5*].
Acétone (56,25) [*x*], hexane *n.* (68,95) [*56,1*∞], ox. É, P (63,6) [*56*].
Di. É. cétone (102,2) [*97,5*], heptane *n.* (98,45) [*101*], acétal (104,5) [*98,2*∞].
Di. É. cétone (102,2) [*x*], M. cyclohexane (101,8) [*101*], acétal (104,5) [*100,5*].

414. Cétones-Éthers sels, Dérivés halogénés, Hydrocarbures.

Acétylacét. E (180,7) [*174,8*], chl. benzyle (179,35) [*169,05*], carvène (177,8) [*175*∞] : 168,8∞. Peu net, l'action chimique étant sensible. [*2402*]
Acetylacét. E (180,7) [*177,3*], bromtoluol *o.* (181,75) [*169,05*], carv. (177,8) [*176,5*] : pas azéotropisme. [2403]
Op. s. : *acétylacét. M (169,5) [*153,4*], brombenzol (156,1) [*150,5*], pinène α (155,8) [*154,7*].
Acétylacétate M (169,5) [*174,8*], chl. benzyle (179,35) [*162,7*], carvène (177,8) [*167,5*∞].
Acétylacétate É (180,7) [*178,5*], bromtoluol *o.* (181,75) [*171*], terpinène (180,5) [*176,5*].

415. Cétones-Éthers sels, Hydrocarbures (*bis*).

Acétylacét. É (180,7) [*162,7*], pinène β (163,8) [*162,2*], mésitylène (164,0) [*159,5*] : pas azéotropisme. [2404]
Op. s. : acétylacétate M (169,5) [*162,7*], pinène β (163,8) [*160,5*∞], mésitylène (164,0) [*150,5*].
Acétylacétate M (169,5) [<*168*], pseudocumol (169) [*160*], menthène (170,8) [*166,5*].
Acétylacétate É (180,7) [<*168*], pseudocumol (169) [*x*], menthène (170,8) [*166,5*].

416. Dérivés halogénés (*bis*), Dérivés halogénés, Éthers sels.

Op. s. : br. éthylène (131,5) [*x*], chlorbenzol (131,8) [*128*∞], chloracétate M (129,5) [*129,75*].

417. Dérivés halogénés (*bis*), Dérivés hal.-Oxydes.

J. B̄ (120) [*110,12*], tétrachloréthylène (120,8) [*110*], épichlorhydrine α (116,45) [*119,8*∞] : az. (?). [2405]
Op. s. : i. B (120) [*110,1*∞], br. A (120,2) [*110*], épichlorhydrine α (116,45) [*119,7*∞].
Br. Ā (120,2) [*110,12*], tétrachloréthylène (120,8) [*110,1*∞], épichlorhydrine α (116,45) [*120*∞].



418. Dérivés halogénés (*bis*), Éthers sels.

Tétrachl. C (76,75) [*pas az.*], chlorob. (131,8) [*74,8*], acét. É (77,05) [*pas az.*]. Voir : DALFSEN [*101*]. [2406]
Op. s. : br. Ā (120,2) [*118,1*], tétrachloréthylène (120,8) [*118,3*], butyrate É (119,9) [*120*∽].
Br. éthylène (131,5) [*124,5*∽], chlorbenzène (131,8) [*x*], carbonate É (126) [*129,75*].

419. Dérivés halogénés (*bis*), Hydrocarbures.

Tétrachl. carbone (76,75), br. éthylène (131,5), toluène (110,7). J. SCHULZE [*592*]. — Tv. part. et totale. ROSANOV, *al.* [*521*]. Pas azéotropisme. [2407]
Op. s. : i. B̄ (120) [*117,5*], tétrachloréth. (120,8) [*x*], di. M. cyclohexane 1. 3. (120) [*119,8*].
Br. Ā (120,2) [*117,5*], tétrachloréth. (120,8) [*117*], di. M. cyclohexane 1. 3. (120) [*120*∽].

420. Dérivés halogénés, Dér. hal.-Éthers sels, Éthers sels.

Op. s. : brombenzol (156,1) [*x*], bromacétate É (158,2) [*153*], lactate É (155) [*154,5*].

421. Dérivés halogénés, Dér. hal.-Éthers sels, Hydrocarbures.

Brombenzol (156,1) [*152,5*], bromacétate É (158,2) [*153,1*], pinène α (155,8) [*154*] : <152,5 (?). [2408]

422. Dérivés halogénés, Dér. hal.-Oxydes, Éthers sels.

J. B̄ (120) [*115,7*], épichlorhydrine α (116,45) [*118,1*], butyrate É (119,9) [*110*] : pas azéotropisme. [2409]
Tétrachloréth. (120,8) [*115,7*], épichlorhydrine α (116,45) [*118,4*], but. É (119,9) [*110,12*] : pas az. [2410]
Op. s. : br. Ā (120,2) [*115,7*], épichlorhydrine α (116,45) [*118,3*], but. É (119,9) [*110,1*∽].
Tétrachloréthylène (120,8) [*116,2*∽], épichlorhydrine α (116,45) [*117,9*], formiate Ā (123,6) [*110,12*].
Brombenzol (156,1) [*x*], acétal chloré (156,8) [*153*], lactate É (155) [*150*∽].
Brombenzol (156,1) [*154,7*], acétal chloré (156,8) [*151*], isovalérate P (156,8) [*156*∽].

423. Dérivés halogénés, Dér. hal.-Oxydes, Hydrocarbures.

Brombenzol (156,1) [*151*], acétal chloré (156,8) [*153,4*], pinène α (155,8) [*156*∽] : pas azéotropisme. [2411]
Op. s. : chl. éthylidène (57,5) [*x*], ox. M. chloré (59,5) [*56,5*], diallyle (60,2) [*< 54* ?].
Tétrachloréth. (120,8) [*x*], épichlorhydrine α (116,45) [*117,5*], di. M. cyclohexane 1. 3. (120) [*110,12*].

424. Dérivés halogénés, Dér. hal.-Phénols, Hydrocarbures.

Bromtoluol *o.* (181,75) [*<175*], *o.* chlorphénol (175,5) [*177,3*], carvène (177,8) [*171,5*] : pas azéotropisme. [2412]
Action chimique entre le chlorphénol et le carvène, activée par la présence de bromtoluol.

425. Dérivés halogénés, Dérivés nitrés, Éthers sels.

Op. s. : iodure allyle (102,0) [*<99,5*], nitrométhane (101,2) [*99,6*], acétate P (101,55) [*x*].

426. Dérivés halogénés, Dérivés nitrés, Hydrocarbures.

Op. s. : i. allyle (102) ou i. P (102,4) [*<99*], nitrométhane (101,2) [*99*], M. cyclohexane (101,8) [*x*].

427. Dérivés halogénés, Dérivés sulfurés, Éthers sels.

22? br. É (38,4) [*24,75*], 18? sulfure carbone (46,25) [*29,85*], 60? form. M (31,9) [*37,85*] : 24,7 (?). [2413]
J. M (42,6) [*24,75*], sulfure carbone (46,25) [*31*], form. M (31,9) [*41,65*] : pas azéotropisme. [2414]
Chl. P (46,6) [*39,35*], sulfure carbone (46,25) [*44,8*], form. É (54,1) [*45,2*] : 38,2 (?). [2415]
Op. s. : chl. P̄ (37,25) [*27*], mercaptan É (36,2) [*x*], form. M (31,9) [*36,15*].
Br. isobutylique (91,6) [*x*], sulfure É (92,3) [*89*], isobutyrate M (92,3) [*91,2*∽].

428. Dérivés halogénés, Dérivés sulfurés, Hydrocarbures.

Op. s. : chl. P̄ (36,25) [*32*], mercaptan É (36,2) [*32*∽], pentane *n.* (36,15) [*36,15*].
Chl. P̄ (36,25) [*32,95*], mercaptan É (36,2) [*x*], tri. M. éth. (37,15) [*36,15*].
Br. É (38,4) [*35,5*], sulfure de carbone (46,25) [*32*∽], pentane *n.* (36,15) [*37,85*].

429. Dérivés halogénés, Dérivés sulfurés, Oxydes.

J. M (42,5) [*37,25*], sulfure de carbone (46,25) [*39,35*], méthylal (42,25) [*41,65*] : 37,2 (?). [2416]
Op. s. : chl. P̄ (36,25) [*31,5*], mercaptan É (36,2) [*x*], oxyde É (34,6) [*36,15*].

430. Dérivés halogénés, Éthers sels, Hydrocarbures.

5∽ br. éthylique (38,4) [*17,05*], 52∽ form. M (31,9) [*23,5*], 43∽ isopentane (27,95) [*29,85*] : 16,95. [2417]
Br. éthylique (38,4) [*22,5*], formiate M (31,9) [*33*], isoprène (34,1) [*29,85*] : <23 (?). [2418]
Br. éthylique (38,4) [*21,8*], formiate M (31,9) [*32*∽], pentane normal (36,15) [*29,25*] : 21,7 (?). [2419]



Br. éthylique (38,4) [*24,3*], formiate M (31,9) [*35,2*], triméthyléthylène (37,15) [*29,85*] : 24,1. [2420]
J. M (42,7) [*21,8*], form. M (31,9) [*34∽*], pentane *n*. (36,15) [*31*] : pas azéotropisme. [2421]
CCl⁴ (76,75) [*72,8*], acét. É (77,05) [*76,5*], cyclohexane (80,75) [*71,75*] : pas azéotropisme. [2422]
Brombenzol (156,1) [*144,1*], oxal. M (163,3) [*153,4*], pinène α (155,8) [*153,05*] : pas azéotropisme. [2423]
Chl. benzyle (179,35) [*166,35*], lact. P (171,7) [*174,8*], carvene (177,8) [*171,2*] : pas azéotropisme ! [2424]
Chl. benzyle (179,35) [*172,5*], lact. isobutylique (182,15) [*174,6*], carvène (177,8) [*178,0*] : 172,5.
N. B. — Net, bien qu'il y ait action chimique sensible. [2425]
Bromtoluol *o*. (181,75) [*172,2*], oxalate É (185) [*177,3*], carvène (177,8) [*177,35*] : pas azéotropisme. [2426]
Op. s. : i. allylique (102) [*91*], form. B̄ (98,3) [*99*], M. cyclohexane (101,8) [*95,8*].
J. P (102,4) [*91*], form. B̄ (98,3∽) [*99,5*], M. cyclohexane (101,8) [*x*].
Br. éth. (131,5) [*x*], isoval. É (134,7) [*131,1*], É. benzène (136,15) [*130,8∽*].
*Brombenzène (156,1) [*147*], lactate É (155) [*153,4*], pinène α (155,8) [*153*].
*Brombenzène (156,1) [*154*], prop. Ā (160,3) [*153,4*], pinène α (155,8) [*155,2∽*].
Chlortoluol *o*. (157) [*141*], oxal. M (163,3) [*x*], pinène α (155,8) [*153,5*].
Chl. benzyle (179,35) [*171,5*], lactate B̄ (182,15) [*174*], cymène (175,3) [*178,0*].
Bromtoluol *o*. (181,75) [*169*], malon. M (181) [*177,3*], carvène (177,8) [*179∽*].
Bromtoluol *o*. (181,75) [*172,5*], lactate B̄ (182,15) [*177,3*], carvène (177,8) [*180*].
Bromtoluol *o*. (181,75) [*x*], oxal. É (185) [*178,5*], carvène (177,8) [*177,35*].

431. Dérivés halogénés, Éthers sels, Oxydes.

Op. s. : chlorure benzyle (179,35) [*169∽*], lactate P (171,7) [*175,5*], cinéol (176,3) [*171,2*].
Chlorure benzyle (179,35) [*173,5∽*], malon. M (181) [*175,5*], cinéol (176,3) [*178∽*].

432. Dérivés halogénés, Hydrocarbures (*bis*).

Op. s. : bromure É (38,4) [*<34*], isoprène (34,1) [*32∽*], pentane *n*. (36,15) [*32*].
Bromure É (38,4) [*35,5*], pentane *n*. (36,15) [*35,2*], tri. M. éth. (37,15) [*32∽*].
Chlortoluol *p*. (161,3) [*162,7*], pinène β (163,8) [*160,5*], mésitylène (164,0) [*160,2*].

433. Dérivés halogénés, Hydrocarbures, Phénols.

Brombenzol (156,1) [*152,75*], pinène α (155,8) [*156*], phénol (181,5) [*153,4*] : 152,6 (?). [2427]
Bromtoluol *o*. (181,75) [*169,0*], carvène (177,8) [*174,35*], phénol (181,5) [*177,3*] : pas azéotropisme. [2428]
Op. s. : bromtoluol *o*. (181,75) [*171,5*], terpinène (180,5) [*174,35*], phénol (181,5) [*178,5*].
Bromtoluol *o*. (181,75) [*175,35*], carvène (177,8) [*180,3*], *o*. crésol (190,8) [*177,3*].

434. Dérivés halogénés-Éthers sels, Éth. sels, Hydrocarbures.

Chloracét. E (143,5) [*138,7*], butyrate P (143) [*137,25*], xylène *m*. (139,0) [*140*] : pas azéotropisme. [2429]
Chloracét. E (143,5) [*134*], lactate M (144,8) [*137,25*], xylène *m*. (139,0) [*140,4*] : pas azéotropisme. [2430]
Op. s. : chloracét. É (143,5) [*137∽*], lactate M (144,8) [*140,2*], phényléthylène (145,7) [*140,4*].
Bromacét. É (158,2) [*147*], lactate É (155) [*152,5*], pinène α (155,8) [*152,5*].
α bromisobut. É (178) [*169*], malonate M (181) [*174*], carvène (177,8) [*< 176,5∽*].

435. Dérivés halogénés-Éthers sels, Éthers sels, Oxydes.

Op. s. : trichloracét. M (152) [*150,0*], lactate É (155) [*149∽*], anisol (153,85) [*x*].
Trichloracét. M (152) [*151*], butyrate B̄ (157) [*149∽*], anisol (153,85) [*x*].
Bromacét. É (158,2) [*152,7*], oxalate M (163,3) [*152∽*], anisol (153,85) [*x*].

436. Dérivés halogénés-Éthers sels, Hydrocarbures, Oxydes.

Bromacét. E (158,2) [*150,45*], pinène α [155,8) [*152∽*], anisol (153,85) [*152,5∽*] <150,4. [2431]
Op. s. : trichloracét. M (152) [*150,45*], pinène α (155,8) [*149∽*], anisol (153,85) [*x*].
Bromacét. É (158,2) [*152,7*], camphène (158∽) [*152∽*], anisol (153,85) [*154∽*].

437. Dérivés halogénés-Oxydes, Éthers sels, Hydrocarbures.

Op. s. : acétal chloré (156,8) [*x*], isovalérate P (155,8) [*151*], pinène α (155,8) [*154,7*].

438. Dérivés nitrés, Eau, Hydrocarbures.

Nitrobenzène, eau et : benzène, toluène, xylène, pinène. Essais grossiers. Lazarus [*325*]. [2432/4, 2434a].

439. Dérivés nitrés, Éthers sels, Hydrocarbures.

Op. s. : nitrométhane (101,2) [*x*], acétate P (101,55) [*<99*], M. cyclohexane (101,8) [*<99,5*].
Nitrométhane (101,2) [*<96,5*], acétate propylique (101,55) [*x*], heptane normal (98,45) [*<99,5*].

440. Dérivés nitrés, Éthers-sels, Oxydes.

Op. s. : nitrométhane (101,2) [*98*], acétate propylique (101,55) [*95*], acétal (104,5) [*<99,5*].
Nitrométhane (101,2) [*x*], butyrate M (102,75) [*95*], acétal (104,5) [*y*].

441. Dérivés sulfurés, Éthers-sels, Hydrocarbures.

Mercaptan É (36,2) [*24,3*], form. méthylique (31,9) [*32,95*], tri. M. éthylène (37,15) [*27*] : 24?
N. B. — Peu net, à cause de l'action chimique entre le sulfure et l'hydrocarbure. [2435]
CS^2 (46,25) [*21,8*], form. méthylique (31,9) [*35,5*], pentane *n.* (36,15) [*24,75*] : 21,5 (?). [2436]
CS^2 (46,25) [*24,3*], form. méthylique (31,9) [*36,5*], tri. M. éth. (37,15) [*24,75*] : 24∽. [2437]
Op. s. : mercaptan É (36,2) [*21,8*], form. M (31,9) [*32*], pentane (36,15) [*27*].
Sulfure allyle (138,8∽) [*133*], propionate B̄ (136,9) [*x*], benzène (136,15) [*y*].
S. allyle (138,8∽) [*134,5*], propionate B̄ (136,9) [*137∽*], xylène *m.* (139) [*x*].

442. Dérivés sulfurés, Hydrocarbures (*bis*).

Op. s. : mercaptan É (36,2) [*35,5*], pentane *n.* (36,15) [*33,95*], tri. M. éth. (37,15) [*32*].
CS^2 (46,25) [*35,5*], pentane *n.* (36,15) [*36,5*], tri. M. éth. (37,15) [*35,5*].

443. Dérivés sulfurés, Hydrocarbures, Oxydes.

CS^2 (46,25) [*35,3*], tri. M. éth. (37,15) [*37,25*], méthylal (42,25) [*36,5*] : 35,2 (?). [2438]
Op. s. : mercaptan É (36,2) [*33,4*], pentane *n.* (36,2) [*31,5*], ox. É (34,6) [*32*].

444. Eau, Éthers-sels (*bis*).

Eau (100), formiate isoamyle (123,6), acétate Ā (138,8). — GOLODETZ [*197*, p. 649]. [2439]

445. Eau, Hydrocarbures (*bis*).

Eau (100), benzène (123,6), toluène (110,7). — GOLODETZ [*197*, p. 644]. [2440]

445a. Éthers-sels entre eux.

Acétates : M, É, P. — Étude sur la distillation : BARRELL, THOMAS, YOUNG [*21*; *22*, p. 1931]. [2441]

446. Éthers-sels, Hydrocarbures (*bis*).

Oxal. M (163,3) [*162,7*], pinène β (163,8) [*154,8*], mésitylène (164) [*147,1*] : pas azéotropisme. [2442]
Op. s. : form. M (31,9) [*20*], P̄. éthylène (22,5) [*17,05*], isopentane (27,95) [*x*].
Propionate M (79,7) [*77,5*], benzène (80,2) [*74*], cyclohexane (80,75) [*77,5∽*].
Carbonate M (90,5) [*77,5*], benzène (80,2) [*75∽*], cyclohexane (80,75) [*77,5*].
Propionate M (79,7) [*79,15*], benzène (80,2) [*75,5∽*], cyclohexène (82,75) [*77,5∽*].
Propionate M (79,7) [*79,2*], cyclohexane (80,75) [*x*], cyclohexadiène 1. 3. (80,4) [*74*].
Lactate B̄ (182,15) [*174,5*], cymène (175,3) [*172,5*], carvène (177,8) [*171,5*].

447. Éthers-sels, Hydrocarbures, Oxydes.

40∽ formiate M (31,9) [*33,4*], 52∽ pentane *n.* (36,15) [*28,25*], 8∽ oxyde É (34,6) [*20,8*] : 20,4. [2443]
Formiate M (31,9) [*34,2*], tri. M. éth. (37,15) [*28,25*], oxyde É (34,6) [*24,3*] : 24. [2444]
31∽ lactate P (171,7) [*x*], 36∽ menthène (170,8) [*167,0*], 33∽ phénétol (171,5) [*169?*] : 163,0∽. [2445]
Op. s. : form. M (31,9) [*33*], isoprène (34,1) [*28,25*], oxyde éthylique (34,6) [*22,5*].
Acétate P (101,55) [*97,5*], heptane (98,45) [*98*], acétal (104,5) [*<96,5*].
Lactate É (155) [*150,45*], pinène α (155,8) [*150,0*], anisol (153,85) [*147*].
Oxalate M (163,3) [*168,9*], pseudocumol (169) [*161,25*], phénétol (171,5) [*157∽*].
Lactate P (171,7) [*168,9*], pseudocumol (169) [*167,0*], phénétol (171,5) [*x*].

448. Hydrocarbures (*bis*), Oxydes.

Pentane *n.* (36,15) [*34,2*], tri. M. éth. (37,15) [*33,4*], oxyde É (34,6) [*35,5*] : pas azéotropisme. [2446]
Pentane *n.* (36,15) [*35,3*], tri. M. éth. (37,15) [*35,4*], méthylal (42,25) [*35,5*] : pas azéotropisme. [2447]
Op. s. : isoprène (34,1) [*33,4*], pentane (36,15) [*33*], oxyde éthylique (34,6) [*<34*].

449. Hydrocarbures (*bis*), Phénols.

Op. s. : pseudocumol (169) [*164∽*], menthène (170,8) [*167,0*], phénol (181,5) [*≤168*].

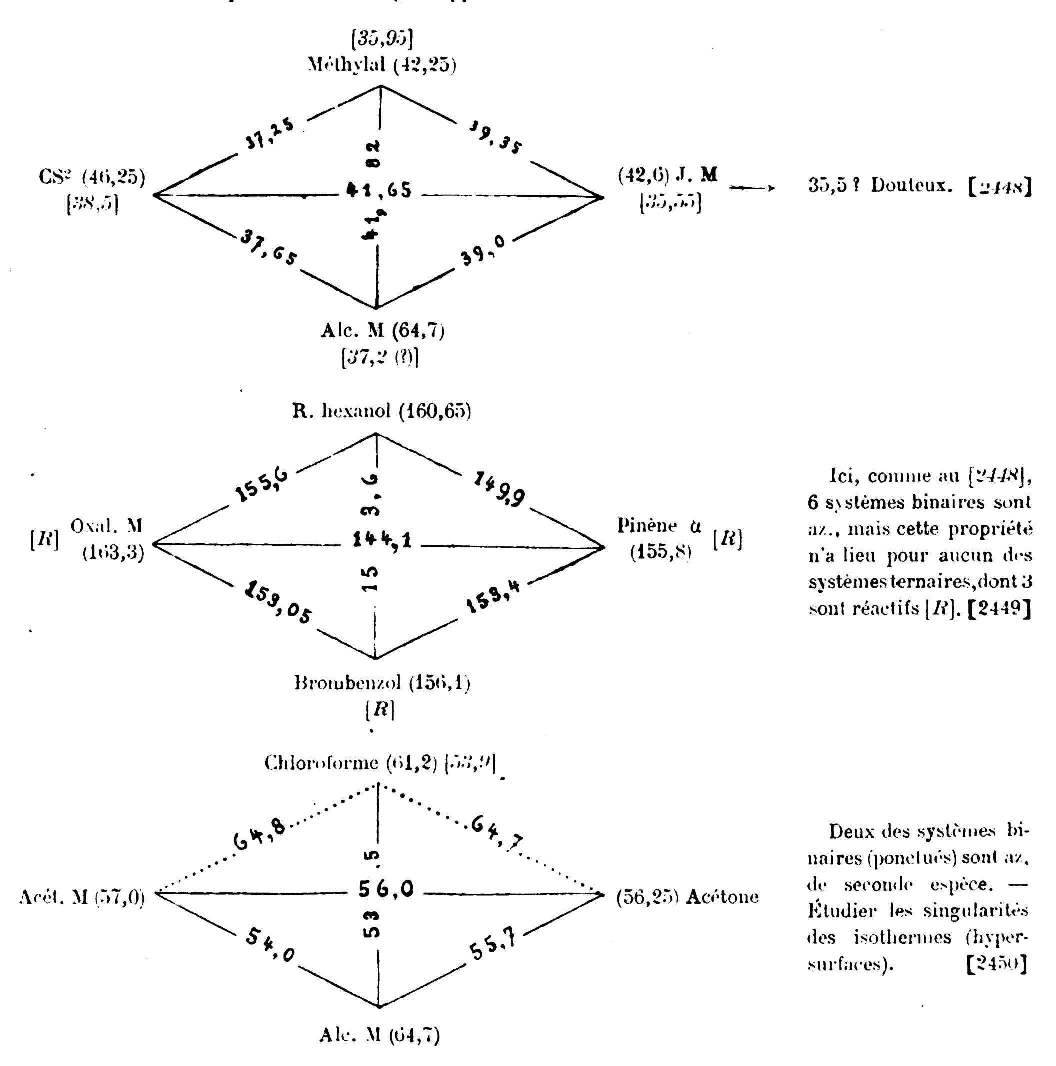
CONCLUSION GÉNÉRALE. — *Sont seuls assez bien étudiés les systèmes (alcools, dérivés halogénés, eau), qui sont souvent pseudo-azéotropiques, et les systèmes (alcools, eau, hydrocarbures), où l'az. se rencontre fréquemment. Citons aussi les systèmes (alc., dér. hal., éthers sels), (alc., dér. hal., hydrocarbures), (alcools, éthers sels, hydrocarbures), (dér. hal., éthers sels, hydrocarbures).*



TABLE IV

SYSTÈMES QUATERNAIRES

N. B. — A chaque sommet du quadrilatère on a indiqué entre crochets les temp. d'ébullition des systèmes ternaires correspondant aux triangles opposés.



LISTE DE SUBSTANCES

PROCÉDANT PAR FONCTIONS CHIMIQUES

N. B. — *Le classement a lieu, pour chaque fonction, par ordre de grandeur croissante de la temp. d'ébullition* ([1]). *Le nom de chaque substance est accompagné des constantes. — Ensuite, quand il y a lieu, on indique, par ordre de grandeur croissante, les numéros qu'ont, dans les* Tables, *tous les systèmes dont la substance est un constituant. Un astérisque * signifie que le système a été étudié avant nous, au point de vue de la distillation. Les chiffres sont en italiques quand il y a nettement azéotropisme.*

Abréviations. — Voir la liste p. 66. — R. = cyclo ([2]). — Tox. = toxique. — Pour *1, *2, *3, *4 on a mis *1/*4; pour *127, *128* on a mis *127/8; pour *102, *104a*, 107, 2022, 2027 on a mis *102, *4a*, 7, 2022, 7.

Acides.

HCl [M 36,5, θ 52,0; π 83,0; F — 111,3; E — **84**∽] *2001/*2, **9*, *18, **35*, **42*. — H Br [M 80,9; θ 91,3; E — **73** (autre : — 64,9)] *2006/*7, *36*. — H I [M 127,9; θ 150,7; E — **34**∽] *2008, **37*. — Hypochloreux [M 52,4; E — **19**]. — HF [M 20; F — 92,3; E **19,4**] **2034*. — SO^3 [M 80; E **47**] *1991, **2038*, *2194 — Nitrique [M 63; F — 47; E **86**] **2039*, *2194. Perchlorique [M 100,4; δ^{20} : 1,7676; F — 112; E **82** ou **92**?, décomp.; E_{56} : 39] **2041*.

Form. [M 46; δ_4^{15} : 1,2256; δ_4^{20} : 1,220; F 8,5; E **100,75**], *8*, 15/7, *18/23*, 24/6, *27*, 28/31, *32*/3, 93/4, *99*; 101, *15*, 16/22, *23*, 24/5, 86/8; *2010/*2, 19/20, *21/2*, **40*, **43/*4*, *45.

Acét. [M 60; δ_4^{16} 1,0543; δ^0 (liq.) 1,0697; θ 321,6; π 57,7; F 16,68; E **118,5**] *1/*3, 34/6, *37/44*, 45/7, *95*; *102, *4, 10, 26, **27/8*, 29, *30/1*, **32*, *33/5*, **36*, *37/8*, 39/40, 88a, 89/90; *2013/*7, *23, 24/6, *27, **46/*7*, *48; *2193, *95, 98; 2200, 5/*a, *6. — Acryl. ‖—● [M 72; δ_4^{16} : 1,0621; F 10; E **140,5**] 4.

Prop. [M 74; δ 1,0168; θ 326,8; F — 22∽; E **140,7**] 4, 9, 48, *49/56*, 57/8; **105*, 11/2, 41, *42/50*, 51/2; *2028*, **49*, *50/1*, *199*.

Isobut. [M 88; δ 9682; F — 47; E **154,35**] *10/1*, 59, 60, *1/6*, 7, *96*; **106*, 53, *54/61*, *91/2,3; *2201*, 7.

But. [M 88; δ 9786; F — 8∽; E **163,5**] *1, 12, *68/9, *70* **1*, *72/7*, 78/9, 97; **107*, *13, *62/3, *64/73*, 74, *94/*5*; 200, *2029*, *2193. — Tri. M. acét. ┼● [M 102; F 36; E **163,8**]. — M. É. acét. [E **173,5**∽].

Isoval. [M 102; δ 948∽; F — 38,0∽; E **176,5**] 5, *13/4*, 80, *81/8*, 89, *98*; *103, *8, 14, *75, 76/7, *78/82*, 83, 96/*7*; 201; *2030*, *2193, 6/7; *2202/3*, 4. — Allylacét. [M 100; E **182**]. — Croton. α —‖‾● [M 86; F 72; E **185**]. — Valér. *n.* [M 102; δ 960; F — 34,5; E **199,7**∽] *2193. — Caproïque *n.* [M 116; δ 9438; F — 7; E **204,5**] 7, *90/2*; *100*, 84, *98*; 202/3, *2031/2*. — É. glycolique [E **206,5**∽]. — Œnanthylique [M 130; δ 935∽; F — 10,5; E **222,5**]. Hexahydrobenzoïque [M 128; F 30∽; E **232,5**]. — Caprylique *n.* [M 144; δ 930∽; F 16,5; E **237**]. — Tétrahydrob. Δ^2 [M 126; E **232**]; Δ^1 [F 29; E **242**]. — Hexahydrotoluyliques : *o.* [M 140; F 51; E **242,5**]; *m.* [δ 1,018; E **245**]. — Benz. [M 122; F 121,4; E **249,5**] *2, *92a; 185, 99; *2033.

Acides - Cétones.

Acide acétylformique [M 88; δ^{25} 1,2649; F 13,6; E **168**∽].

Acides halogénés.

Fluorbromacét. [M 157; E **150**]. — Fluoracét. [M 78; F 33; E **165**] — Fluorchlorbromacét. [M 191,5; E **181**]. — Chlorprop. α [M 108,5; δ 1,28; E **186,5**]. — Chloracétique [M 94,5; F 60∽; δ^{73} 1,395; E **186,5**∽] 5, **6*; 204, *5/10*, 11, 17, *18/20*, 23/6, 31/2; *2052, *5; 2208/9. — Dichloracét. [M 129; F 4; E **190**∽] *212*, *27, 33/*4*; *2053, *6. — Trichloracét. [M 163,4; F 56; E **196**] 7; 213, *14/5*, *21/2*, *28, 35/6; *2054, *57. — Fluordibromacét. [E **198**]. — Bromprop. α [M 153; E **205,5**] *216*. Bromacét. [M 139; F 50,5; E **208**∽] 229/30, 37.

Alcools.

M [M 32; δ 81015; θ 240; π 78,63; F — 97,1; E **64,7**] *238, **69*, 73; 302, **3*, *4*, **5*, *6* **7*, *8/9*, **10/1*, **12/*3*, *14/5*, **16/*7*, *18/*9*, *20/2*, **23*, *24/7*, 28/*9*, *30, 31/4; *482*; 513/**4*, *21*, *23, 40/*1*, **42*, *43/*4*, *45/6*, 47; *625, **30a*, **6*, *31/*2*, *34/*5*, *38*, *42*, *44*, **47*, **58*, *70*, *80*, *89*, *98*; *703*, *6, *31*, 63/**4*, 68, *76/7, *78/81*; *810; *2084; *2215*/6, 20, *24*, 27, *36/8*, 73, 80/*1*, 82, *83/4.

([1]) Une liste assez riche de substances organiques, rangées par ordre de grandeur croissante de la temp. d'ébullition (ainsi qu'une liste analogue pour la temp. de fusion), se trouve donnée dans : L. Rosenthaler, *Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart 1914, p. 977/85.

([2]) Cette abréviation étant à chaque instant utilisée dans le *Richter*, doit être familière à tous les chimistes. Nous croyons donc pouvoir l'adopter, malgré que M. Wuyts (qui, bien que spécialiste de la chimie organique, n'a sans doute que rarement ouvert l'important Recueil) nous déclare (mars 1916) l'ignorer!

91, *97 8*; 2301 *2, *3*, 5 6, *7, 8 10, *11, 63, 70 1, *72/3, 76; *2448*, 50.

É [M 46; δ 80625; θ 243,1; π 62,97; F—114,15; E **78,3**]. *238 *9, 40 *1, *51, *57*/*8, *70, *74, 79; *335*/*6, *37 8*, *39 *40, *41 2*, *43, *45 *7, *48 9*, *50 *1, *52 *3*, *54 6*, *57, *58 60*, *61 2*, *63 4, *65 *6, 67, 68 9; *483*, 85, 98; *506, *15*, *24*, 48 9, *50, *51 4*, 55, *55a; *626, 33, *36*, *39, *43*, *45*, *48, *59, *71*, *81*, *90*, *99*; *704*, *7, *17, *32, *59, *65, *69, *82 3, *84*, 86 7; *811; **2058*, *84a, *85; *2211a, 17, 21, 25, 28, 30/*1, *39*, *40 *5, 46 8, *49, 50 4, 74 5, *85 6*, *86a, 99; **2304*, *12*, *13 *4, *15 9*, *20*, *59, *64*, 74.

P̅ [M 60; δ 80120; θ 234,6; π 53,1; F—85,8; E **82,44**]. *239, *42*, 71, *75*; 370 1, *72 3*, **74*, *75 6*, *77, *78 82*, *83 4; 486, *99*; **516*, *25, *56, *57 8*; *627, 40, *46*, *49*, *60, *72*, *82*, *91*; *708, *66*; 2255 7; 2300, *21 *2, *23 5*, *26, 65.

B. 3. (Butlerov, 1867) ┼● [M 74; δ_4^{20}: 7856; θ 235; F 25,53; E **82,55**]. 240, *42*, 72, *76*; 385/6, *87*/*90*; *517*, *26, *59 60*; 641, *50*, *61, *73*, *83*, *92*; 2258; *2327* *8, *29*/*31*.

All. (tox.!) [M 58; δ 8692; θ 272; F—50∽; E **96,95**]. 243, 77, *80 1*; 391 2, *393*/*400*; *475*, *87*; *500*, 18, *27, 61 2, *63 5*; *651*, *62, *74*, *84*, *93*; **709*, *88*; 2259 62; *2332*, *34, *35 7*, 38, 60.

P [M 60; δ 81925; θ 263,7; π 53; F—127∽; E **97,2**]. 243 4, *45, *52*, 78, *82*, *86*; 401 3, *4*, *5 *6, *7*/*8, *9 11*, *12, *13 4*, *15 *6, *17*, *18, *19 20*, *21, 22 *3, 24, 84, *88*; *501*, *4*, 19, *28, *66, *67 72*, 73 4; *628, *37, *52, *63, *75*, *85*, *94*; *700*, *5*, *10, *16*, *18*, 20, *33*, *67*, *70 1*, *89 90*; *812; *2086; 2218 9, 22, 26, 33, 63 70, 76, 93, *95*; **2339* *40, *41 3*, 44, 61. — B. 2. ┴┴● [M 74; δ 830∽; E **99,6**] 244; *425*; **529*, *75 6*; *653*, *61*, *76*; *2345* *6, *47*.

Di. M. É. carbinol (A. 3.; Berthelot) [M 88; δ 8269; F—8,5; E **102,0**]. *283*; *426 7*, *89*; *502*, *30*, *77 9*; *654*, 65, *77*, *86*, *95*; *711*; *2348, 49/50.

B̅ [M 74; δ 81698; θ 265; π 48,27; F<—50 L. E **108,0** (autre 108,15)]. *245, *84*, *87*; *300*; 428 *9, *30 1, *32 3*, *34 5*, *36, *37 40*, **41* *2, *43* *4, *45 *6, 47 8, *76*, 78, *90*; *503*, *5*, *31, *80, 81 2, *83 6*, *87 *9; **655*, *66, *78*, *87*, *96*; *701*, *12, *19, *21*, *25, *34*, *72*, *91 2*, 93; 813; *2059*, *87; 2223, 34, 71 2, 94; 2351 8. — M. P̅. carb. (A. 2., de Wurtz) [M 88; δ 833∽; E **112,5**∽]. — Allylcarb. [M 72; δ 8635; E **113**]. — B. carb. 3. [M 88; F 52,5; E **113,5**]. *2348. — Propargylique (L. Henry) [M 56; F—17; δ 983∽; E **114,5**]. — Di. É. carb. (A. 2., de Wagner) [M 88; δ 8315; E **115,35**]. — B. *n.* [M 74; δ 8242; θ 287; π 48,27; F—79,7; E **116,9**]. 285; *449*, *91*; *520, *32, 90, *91 3*; 656, 67, *79*, 88, *97*; *743*, *21a*, *26*. — Croton. [M 72; δ 8726; E **117,5**]. — M. P. carb. [M 88; δ 8239; E **119**]. — R. butanol [M 72; E **123**]. — Ā actif [1.] [M 88; δ 83302; E **128,7**].

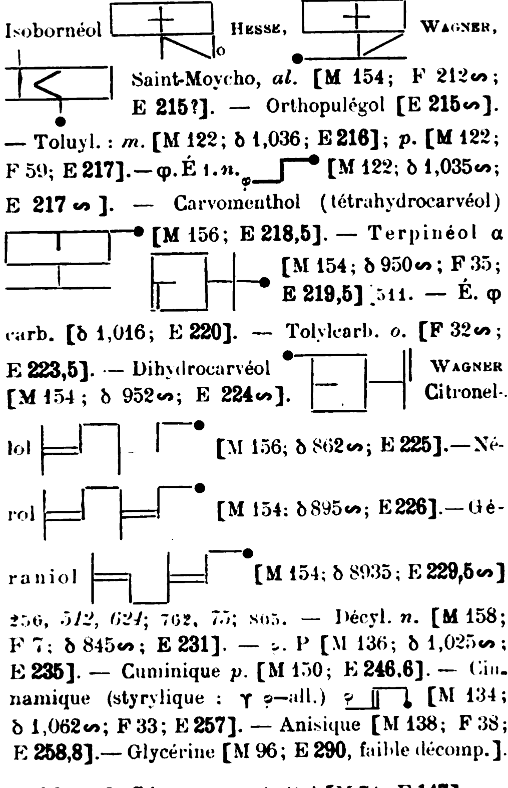
Ā [1.] [M 88; δ 826; θ 306,6; F—134; E **131,8**]. *241, 53, *88*; *301*; *450 *a*, *51 *a*, 52 **a*, 53 *a, *54 **a*, *55/a, **56 7*, **58 9*, *77*, *79*, *92*, 94; 522, *33, 94 5, *96 9*; 600, *30, *57, *68; *702, *14, *22* *3, **27*, **29 30*, *35*, 39, 41, 44, 47, 50; 2060; 2232, 35, 77, 87. — Hexyl. 2. *n.* [M 102; E **136**]. — A. *n.* [M 88 δ 830∽; E **138**]. — M. É. all. carb. [δ 8586; E **139**]. — R. pentanol [M 86; E **140,5**]. — M. É. P. carbinol [E **142**∽]. — M. R. pentanol 2 [M 100; E **148,5**]. — Diallylcarb. [δ 8758; E **151**]. — M. R. pentanol 3 [M 100; E **152**]. — Isohexyl. 1. [M 102; E **152**]. — M. A. carb. [M 116; δ 8344; E **157,5**]. — Hexyl. *n.* [M 102; δ 837∽; E **158**].

R. hexanol [M 100; δ_4^{27}: 937; F 22,5; E **160,65**] (se purifie le mieux par crist. fract. L.) *254*, 59, 89, 98; 456a/8a, *59a*, *60 3*, 64 5, *80*, 93, *95*; 534; 601, *2 5*, 6, 69; 715, 24, *28*, *36*, *40*, *42*, *45 6*, *48*, *51*, *56*, *94*, 95/7; *2061*, 9; 2278/9, 88 9, 92; 2366/7, 68, 77; 2449. — Heptyl. 2. n. [M 116; E **163**]. — M. R. hexanol 2 [M 114; E **165,5**]. — R. hexénol [M 98; E **166**]. — Isoheptyl. 1. [M 116; E **167**]. — M. R. hexanol 1 [M 114; E **168.5**]. — Furfuroliq. (formule) [M 98; δ 1,150∽; E **169,8**]. — Tétra-M. éth.-glycol (pinacone) [M 118; F 43∽; E **171,5**] *248*, *90*; *466 7*, *96*; *607*, *798*, *2062*. — M. R. hexanol 4 [M 114; δ 9328; E **173**]. — Heptyl. *n.* [M 116; δ 8356; F — 36,5; E **175,7**]. — Isobutylène-glycol [M 90; δ 1,020∽; E **177**].

Octyl. 2. (capryl. 2.) [M 130; F—17,9; E **178,7**] *249*, *55*, *60*, *99*; 468 9, *70 1*, *81*, 97; *535; *608*, *9 10*, 11; 737, *49*, *52*, *73*, 99; *800*; *2063*, *70*, 75; 2210 2, 90; 2369. — R. heptanol [M 114; E **185**∽]. — Propylène-glycol ord. [M 76; E **188,5**] 2076. — Octyl. *n.* [M 130; F — 17,9; δ 840∽; E **195**].

Glycol éth. [M 62; δ 1,125; F — 17; E **197,4**] *246*, *61*, *64*, *91*; *472*, 536; 612 3, 14 5, 16; *743*, *53*, *74*; *801*; *2064*, *71*, *77*, *82*; 2213. — Linalool (formule) [M 154; δ 8869; E **199**]. *246*; 507, 37; *617 8*, 754, 806; *2065*, *72*, *78*. — M. heptylcarb. [M 144; E **199**]. — Fenchylique [M 154; F 43; E **201,2**]. — B. glycol [E **203,7**∽]. — φ. É. 2. [M 122; E **204**].

Benzylique φ—● [M 108; δ 1,0628; E **205,5**] *250*, 62/3, 65 *6*, *92 3*, 95; 473; *508*, 38; 619/21; 738, *55 57*, *60*; *802 3*, *7*; *2066*, *73*, *79*; 2214, *96*. — M. fenchyl. [M 168; F 51,5; E **208,5**]. — Sabinol (formules: Fromm Lischke, Semmler) [M 152; E **210**]. — Toluylique *o.* [M 122; F 54; E **210**]. — Glycol propylénique *n.* [M 76; E **210**]. — Bornéol (formules: Bredt., Semmler Tiemann) [M 154; F 198; E **211,8**] 247, 67 8, 94, 96; 474, *509*, *622 3*; *758*, *61*; 804, 8 9; 2067, 74, *80*. — Menthol (formule) [M 156; δ 898∽; θ 421,0; F 43; E **212**∽] 247, 97; *510*; 2068, 81. — Nonylique *n.* [M 144; δ 843; F — 5; E **213,5**]. —



Isobornéol HESSE, WAGNER, Saint-Moycho, *al.* **[M 154; F 212∞; E 215?]**. — Orthopulégol **[E 215∞]**. — Toluyl. : *m.* **[M 122; δ 1,036; E 216]**; *p.* **[M 122; F 59; E 217]**. — φ.É 1.*n.* **[M 122; δ 1,035∞; E 217 ∞]**. — Carvomenthol (tétrahydrocarvéol) **[M 156; E 218,5]**. — Terpinéol α **[M 154; δ 950∞; F 35; E 219,5]** 511. — É. φ carb. **[δ 1,016; E 220]**. — Tolylcarb. *o.* **[F 32∞; E 223,5]**. — Dihydrocarvéol WAGNER **[M 154; δ 952∞; E 224∞]**. Citronellol **[M 156; δ 862∞; E 225]**. — Nérol **[M 154; δ 895∞; E 226]**. — Géraniol **[M 154; δ 8935; E 229,5∞]** 256, *512*, *624*; 762, *75*; 805. — Décyl. *n.* **[M 158; F 7; δ 845∞; E 231]**. — φ. P **[M 136; δ 1,025∞; E 235]**. — Cuminique *p.* **[M 150; E 246,6]**. — Cinnamique (styrylique : γ φ—all.) **[M 134; δ 1,062∞; F 33; E 257]**. — Anisique **[M 138; F 38; E 258,8]**. — Glycérine **[M 96; E 290**, faible décomp.**]**.

Alcool-Cétone. — Acétol **[M 74; E 147]**.

Alcools halogénés.

Hydrate de chloral **[M 165,4; F 57; E 97,5]** 818,*9*, 20, 29, *30*, *34*. — Alc. É. chloré **[M 80,5; E 130∞]**. — Alc. É. dichloré **[M 114; E 146]**. — Alc. P. chloré **[M 94,5; E 161∞]**. — Trichlor. B. 3. alc. **[M 177,5; F 96,5; E 167]**. — Dichlorhydrine α **[M 129; δ 1,40∞; E 174,5]** *248*; *814*, 16, 21, *22/3*, *31/3*, 35, *36/9*, 43; 2378/*9*, 80/*1*. — Dichlorhydrine β (dichlor. P. alc. β. γ) **[M 129; δ 1,3799; E 183]** *249*; *815*, *24/6*, 40/*1*, 42, 44; 2210. — Monochlorhydrine α **[E 213]** *250*; 817, 27/8, 45.

Aldéhydes.

M (form.) **[M 30; θ 223,6; F—92; E—21]**.

É (acétiq.) **[M 44; δ 805; π 62,96; F—123, 45; E 20,2]** *251; 846, 50, *58/9*, *75, 78, *89*/90; *2195. — P **[M 58; δ 832; F—81∞; E 48,7]**. — Glyoxal **[M 58; F 15; E 50,6]**. — Acryl. **[M 56; E 52,4]**. — Propargyl. **[M 70; E 60∞]**. — B̅ **[M 72; δ 820∞, E 63]**. — M. glyoxal **[M 72; E 72]**. — B. **[M 72; δ 9107?; δ 845∞ L.; F <—73 L.; E 74]** 876. — Tri-M. acétald. **[M 86; F 3; E 74,3∞]**. — A̅ **[M 86; δ 820∞ E 92,7]**.

Croton. CHO **[M 70; δ 1,033; F—74; E 102,15]** *8*, *252*; *851/2*, 60/*1*, *73*, *79*, 91/*2*. — A. *n.* **[M 86; δ 820∞; E 103,4]**. — Tétraméth.-ald. **[E 116]**. — Caproïque iso **[M 100; E 121∞]**. — Paraldéhyde **[M 132; δ¹⁵ : 997; θ 286,0; F 10,5; E 124]**. 253; *846, 53, *62/3*, 64/5, 69, 77, 80/1, *82/3*, 93/5; *2382*. — Hexyl. *n.* (capr. *n.*) **[M 100; δ 855; E 128,5∞]**. — M. É. acroléine **[M 98; E 137,4]**. — Œnanthald. **[M 114; δ 870∞; E 154,5]**. — Furfurol (ald. pyromucique) **[M 96; δ 1,185∞; F—36,5∞; E 161,5]** 9, *10*, *254*; 855, 70, *84*, *96*; 2088, 384.

Benzoïque **[M 106; δ 1,0636; F—15** (autre —25)**; E 179,2]**. 11/2, *13*; 204, *55*; *814*, 47/8, 54, 56/7, *66/7*, 68, 71/2, 85/7, *97/8*; 900, *2089/90*, 2196/7, 2383. — M. furfurol 2.5. **[M 110; δ 1,117∞; E 186,5]**. Tétrahydrobenzald. **[M 110; δ 1,009; E 187]**. — φ. acétald. **[M 120; δ 1,085; E 193,5]**. — Succin. **[M 86; E 202]**. — Citronellal CHO HARRIES **[M 154; δ 875∞; E 206∞]**. — Décylique *n.* **[M 156; E 208]**. — Mésityl.-ald. **[F 9; E 221]**. — Citral (géranial) CHO **[M 152; δ 90; E 226**; 256; 849, 88/*9*. — Diisobutylène-ald. β **[δ 958; E 230]**. — Cuminald. *p.* (P̅.benzald. *p.*) **[M 148; δ 9898; E 235,5]**. — Cinnamique **[M 132; δ 1,120; F—8; E 250∞]**.

Aldéhydes halogénées.

Chloracétald. **[M 78,5; E 85,3]**. — Bibr. acroléine **[M 216; E 86,4]**. — Chloral **[M 147,4; δ 1,547; F—57,5; E 97,75]** 901, *2/3*, *5; *2058/9*, 91, *92/4*. — Dichlorbromacétald. **[E 126]**. — B. chloral **[M 175,5; δ 1,415∞; E 164]** 904. — Trichloracryl. **[M 160; F 10; E 164]**. — Trichlorbutyrald. **[E 165]**. — Bromal **[M 281; δ 3,34; E 174]** *14*. — φ. acétald. **[M 120; E 193,5]**. — Chlorbenzald. : *m.* **[M 140,5; E 211∞]**; *p.* **[E 213,5∞]**.

Amines.

M. am. **[M 31; π 72; E—6]**. — Tri. M. am. **[M 59; θ 160,5; π 41; δ 673; E 3,5]** *2010, *3/4. — Di. M. amine **[M 45; δ 672∞; θ 163; π 56; E 7,3]**. É. am. **[M 45; δ 7057; θ 182; π 66; F—80,55; E 16,55]**. — P̅. am. **[M 59; δ 703∞; E 33,2]**. — M. É. am. **[M 59; E 34,5]**. — B. 3. am. **[M 73; δ 7137; E 45,2]**. — P. am. **[M 59; δ 7285∞; θ 218; π 50,0; E 49,7]**. *908*, *58/9*. — All. am. (γ amidopropène) **[M 57; δ 775∞; E 53,3]**. — Vinylam. **[M 43; E 55,5]**. — Di. É. am **[M 73; δ 720∞; θ 223; π 40; F—44; E 56]** **909*/10, 23/4, *47a, *51*, *60*, 83/4. — M. P. am. **[M 73; E 63∞]**. — Di. M. hydrazine **[M 60; E 63,5]**. — Di. É. M. am. **[M 59; E 64]**. — M. all. am. **[M 71; E 65]**. Amido-propène α (tox.!) **[E 67]**. — É. hydroxylam. **[M 61; δ 88; E 68?]**. — B̅. am. **[M 73; δ 740∞; F<—63 L; E 68** (autre : 68,5)**]** *911*, 61/2. — É. P̅. am. **[M 83; E 76]**. — B. am. **[M 83; δ 760∞; E 77,8]**. — A. 3. am. **[M 87; δ 761; E 78]**. — Di. É. hydrazine *s.* **[M 88; E 85∞]**. — Tri. É. am. **[M 101; δ 745∞; θ 259; π 30; F—114,75; E 89,4]** *257*; *912*, **48*; *2014, *211a, *388a, b. — M. B. amine **[M 97; E 91]**. — A̅. am. **[M 87; δ 768∞; E 95∞]**. — É. hydrazine **[M 60; E 100]**. — A. am. **[M 87; δ 785∞; E 103]**. — Amino-R. pentane **[E 107]**. —

Diallylam. [M 97; E 111]. — Hydrazine [M 32; F 1,4; E 113,5] *2155. — Éth.-diam. [M 78; δ 985∞; F 10; E 116∞]. — Propylène-diam. [M 92; E 119,5]. — Hexylam. [M 101; δ 785∞; E 129∞]. — R. hexylam. [E 133,7]. — Di. B. am. [M 129; E 138∞]. — Diéth.-diam. (pipérazine) [M 86; F 104; E 145,5]. — Heptylam. [M 115; E 155]. — Tétraméth.-diam. (putrescine) [M 88; F 23,5∞; E 159]. — Di. B. am. [M 129; E 160]. — Triméth.-imine [E 163,5]. — Camphélylam. [E 175,5]. — Di. Ā. am. [M 157; δ 782; E 178]. — Pentaméth.-diam. (cadavérine) [M 102; δ 9175; E 178,5]. — Benzylamine [M 107; δ 99; E 184].

Aniline [M 93; δ 1,0389; θ 425,65; π 52,35; F — 6,15; E 184,35] *258/9, 60/1; 815, 47; *913/4, *25, *26/7, 28/30, 31, 46/*7, *49, 52, 53/4; *63/*7, 68/9, 70/1, 72/4, 75/6, *85, 86/8, *93/*4, *2000, *11, *15, 95, 98; 2101, 211/4; 2385/7, *88/*9, 90. — Di. M. toluidine o. [M 185; E 185,35]. — Octylam. [M 129; δ 7135 (?); E 186]. — Aminodi Ā [E 191]. — Phénétylam. [E 193]. — Diamino-R. hexane 1. 3. [E 193]. — Di. M. aniline [M 121; δ 9553∞; θ 414,4; π 35,75; F 2,5; E 194,05] 848; 906, 15/6, 32/3, 34/5, 36, 77; *2012, *16, 96, 99; 2102. — Thujonam. [E 195∞]. — Fenchylam. [E 195∞]. — Camphylam. [M 153; E 195∞] — M. aniline [M 107; δ 1,001∞; θ 428,6; E 196,1] 262; 906, 37, 38/9, 55, 78/9; 2097; 2100, 3. — Lysidine (NH² … N) [M 84; F 105; E 197∞]. — Bornylam. [M 153; F 159,5; E 199,8]. — Toluydines: p. [M 157; F 45; δ 1,046; E 200,3] 263; 917, 18/9, 40/1, 42; 2104; — o. [δ 1,013; F — 24,4; E 200,7] 264/5; 920, 56, 80; 2105; — m. [M 157; δ 1,006; F 45∞; E 202∞]. — É. aniline [M 121; δ 975; θ 425,4; F — 63,5; E 206,5] 266/7; *907, 21/2, 43/4, 81, 89, 90; 2106. — Camphénam. [M 201; E 206,5]. — Menthonylam. [E 207,5]. — Di. M. toluidine p. [M 185; E 209,5]. — Triéth.-diam. [M 112; E 210]. — Amino. É. b.: m. [δ 9896; E 214,5]; o. [E 215,5]; p. [E 216,3]. — Di. É. aniline [M 149; F — 38,3; δ 955∞; F — 38,8; E 216,5] 268, 849; *907, 45, 57, 82, 91/2. — Tri. B. am. [M 185; E 216,5]. — Dihydrocarvylam. [E 219∞]. — P. aniline [M 135; E 222]. — Heptaméth.-diam. [E 224∞]. — Diaminodi. Ā [E 225∞]. — Mésidine [M 135; δ 9633; E 229,5∞]. — Styrylam. [E 236]. — Phénylhydrazine [M 108; F 23; E 243] *950.

Cétones.

Acétone [M 58; δ 81249; θ 232,6; π 52,2∞; F — 94,3; E 56,25 L. (Young : 56,4; Timm. : 56,1)] *269, *70, 71/2; 850; 908/*9, 11, *13; *98/9; 1000/1, *2/*3, 4/5, 6, 45/6, *47, 52, 54, *59, 67/8, *69, 70, 71/*2, 92, 93/4, *95, 96/7, *98/*9; *1115, 16/7, 18/9, *29; *2018/9, *23, *33; *2107, *19, *95; 2215/6, 20, 24, 27; 2393, 98/*9; 2450.

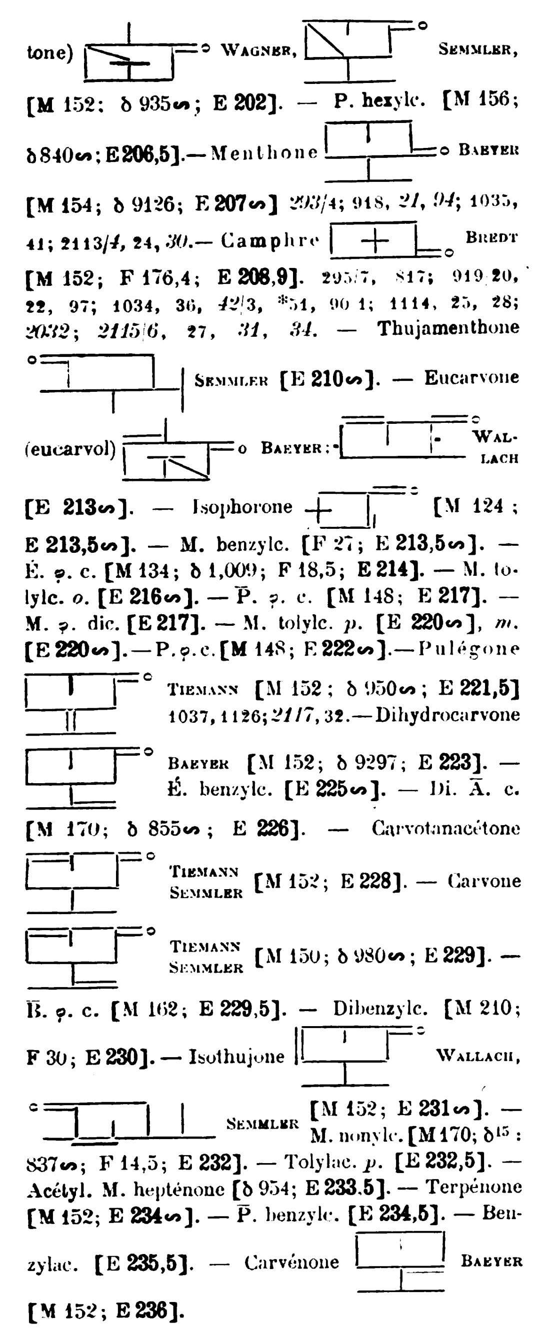
M. É. c. [M 72; δ 82550; F — 86,35; E 79,6] 273/*4, 75/6, 77/8; 910, 2; 1007/11, 12, 13/6, 48, 53, 55/6, *60, 73/a, 74/5; 1100, 1/3, 4, 20; 2020, 24, 91. 2108; 2217, 21, 25, 28, 30; 2391, 4, 2400. — Biacétyle (β γ dicétobutane) [M 86; E 87,5] 1049. — M. P̄. c. [M 86; δ 822; E 94] 279, 80; 1017/8, 61; 2109.

Di. É. c. (γ cétopentane) [M 86; δ 8335; F < — 82 L.; E 102,2 (autre 102,7)] 281/4, 85; 851; 1019, 20/1, 22, 38, 50, 57, 62, 76/7, 78/9; 1105/6, 7/8, 9, 21, 30; 2021, 25, 92; 2110; 2218/9, 22/3, 26; 2392, 95/6, 97.

M. P. c. [M 86; δ 8264; F — 83,5; E 102,25 (autre 102,0)] 286/7, 852, *993; 1023/4, 39, 63, 80/1; 1110/1; 2022, 2111, 2218. — M. B. 3. c. (pinacoline) [M 100; δ 825∞; E 106∞]. 1064. — Acétylpropionyle [E 108∞]. — É. P̄. c. [M 100; δ 830; E 114,5]. — M. B̄. c. [M 100; δ 8195; F — 84,65; E 116,85]. — M. É. ac. [E 118]. — É. P. c. [M 100; δ 833∞; E 123]. — Di. P̄. c. [M 114; δ 824; E 124∞]. — Éthylidène-acétone [E 124∞]. — M. B. c. [M 100; δ 83; E 127,4]. — M. P. dic. [E 128∞]. — Allylac. (ε. céto. α. hexène) [E 129∞]. — R. pentanone (adipinec.) [M 84; E 130,3]. — Ox. mésityle (céto β. M. β. pentène) [M 98; δ 879∞; E 130,5]. 288, 853; 1025/6, 58, 65, 82; 1131, 2026. — P̄, P. c. [M 114; E 135∞]. — É, B̄. c. [M 114; E 136∞]. — Acétylac. (diacétylméthane) [M 100; E 138] 1027, *66, 83; 2028. — M. A. c. [M 114; δ 835; E 144∞]. — Di. P. c. [M 114; δ 839∞; E 144∞]. — M. R. P. É. c. [E 144,5]. — P̄, B. c. [M 128; E 145∞]. — É. B. c. [M 114; δ 832∞; E 148,5∞]. — M. A. c. [M 114; δ 838∞; E 152,5].

R. hexanone [M 98; F — 28; E 156,7] 289, 1028, 81/5; 1112/3, 22; 2029; 2112, 20; 2401. — Acétyl. M. É. c. [E 158]. — M. acétylac. [M 114; E 165∞]. — Di B̄. c. (valérone) [M 142; δ 850∞; E 166∞]. — P. B. c. [M 128; E 167∞]. — É, A. c. [M 128; E 170]. — Ā. ac. [E 170,5]. — M. hexyle. [M 128; δ 839∞ L.; F — 16 (L : — 20∞); E 173] 290, 816; 1029, 86; 1123, 2030; 2118, 21, 25. — M. hepténone [E 173,5]. — Di. M. acétylac. [M 128; E 175∞]. — φ. diacétyle [E 175,5]. — É. acétylac. [M 128; E 178,5]. — R. heptanone (subérone) [M 112; δ 9685; E 179,5]. — Di. B. c. [M 142; δ 853∞; E 182]. — É. hexyle. [M 142; δ 843∞; E 190∞]. — M. heptyle. [M 142; F — 19; E 194]. — Fenchone (formula) Semmler, (formula) Tiemann, (formula) Wallach. [M 152; δ 963; F 5; E 193]. 854, 914/5, 1030/2, 1124; 2122, 8. — Acétonylac. [M 114; F — 9; E 194,3]. — Camphénylone [E 196,5]. — Phorone [M 124; F 28; E 198].

Acétophénone (M. φ. c.) [M 120; δ[16] : 1,0301; F 20,5; E 202]. 291/2, 916/7; 1033/4, 40, 87/8, 89; 1127, 2031; 2123, 26, 29, 33. — Fenchocamphorone (formula) Wallach [E 202]. — β thujone (tanacé-



tone) Wagner, Semmler, [M 152; δ 935∽; E 202]. — P. hexylc. [M 156; δ 840∽; E 206,5]. — Menthone Baeyer [M 154; δ 9126; E 207∽] *293/4*; 918, *21*, *94*; 1035, 41; 2113/*4*, 24, *30*. — Camphre Bredt [M 152; F 176,4; E 208,9]. 295/7, 817; 919/20, 22, 97; 1034, 36, *42*/3, *51, 90/1; 1114, 25, 28; *2032*; *2115*/*6*, 27, *31*, *34*. — Thujamenthone Semmler [E 210∽]. — Eucarvone (eucarvol) Baeyer; Wallach [E 213∽]. — Isophorone [M 124; E 213,5∽]. — M. benzylc. [F 27; E 213,5∽]. — É. φ. c. [M 134; δ 1,009; F 18,5; E 214]. — M. tolylc. *o*. [E 216∽]. — P̄. φ. c. [M 148; E 217]. — M. φ. dic. [E 217]. — M. tolylc. *p*. [E 220∽], *m*. [E 220∽]. — P. φ. c. [M 148; E 222∽]. — Pulégone Tiemann [M 152; δ 950∽; E 221,5] 1037, 1126; *2117*, 32. — Dihydrocarvone Baeyer [M 152; δ 9297; E 223]. — É. benzylc. [E 225∽]. — Di. Ā. c. [M 170; δ 855∽; E 226]. — Carvotanacétone Tiemann Semmler [M 152; E 228]. — Carvone Tiemann Semmler [M 150; δ 980∽; E 229]. — B̄. φ. c. [M 162; E 229,5]. — Dibenzylc. [M 210; F 30; E 230]. — Isothujone Wallach, Semmler [M 152; E 231∽]. — M. nonylc. [M 170; $δ^{15}$: 837∽; F 14,5; E 232]. — Tolylac. *p*. [E 232,5]. — Acétyl. M. hepténone [δ 954; E 233,5]. — Terpénone [M 152; E 234∽]. — P̄. benzylc. [E 234,5]. — Benzylac. [E 235,5]. — Carvénone Baeyer [M 152; E 236].

Cétones-Éthers sels.

Acétylacét. M [M 116; δ 1,046∽; F <— 52 L.; E 169,5] 298, 855/6; 1133, *34*/7, 47, *48*/52; 2135.

Acétylacétate É [M 130; δ 1,0465; F <— 80; E 180,7] *299*, 857; 1138/9, *40*/*4*, 45/6, *53*/*61*, 62/3; 2136/7, 2402/4. — M. acétylacét. É [M 144,7; δ 1,015; E 186,8].

Cétones halogénées.

Ac. chlorée [M 92,5; δ 1,178; E 119]. 15, *300*/*1*, *1164*/7. — Ac. dichlorée *as*. [M 127; δ 1,326; E 120]. — Trichloracétone [M 161,5; E 171]. — Dichlorac. *s*. [M 127; F 45; E 172,5∽]. — Tétrachlorac. [M 196; F — 21; E 183]. — Perchlorac. [M 265; E 203].

Dérivés halogénés (C, H, X).

F M [M 34; θ 44,9; π 62,0; E — 77]. — F. vinyle [M 46; E — 58∽]. — Trifluoréth. [E — 51]. — F. É [M 48; E — 42]. — Chl. M [M 50,5; θ 143; F — 103,6; E — 23,7] *1999, **2004*. — Chl. vinyle (monochloréth.) [M 62,5; E — 16∽]. — CF⁴ [M 88; E — 15]. — F. P̄ [M 62; E — 11]. — F. allyle [M 60; E — 3]. F P [M 62; E — 2,5]. — Trifluorbrométh. [E — 2,5]. — Br. M [M 95; δ 1,732; F — 75∽ L.; E 4,5]. — Chl. É [M 64,5; θ 182,5; π 54,0; δ 9214; F — 141; E 13,3] 302, *858*, 1168/*a, *1267*/8, *1396*/7, *2231. — Fluordichlorméthane [δ 1,426; E 14,5]. — Br. vin. [M 107; δ 1,530; F — 137,8; E 15,8] 1168, 1269. — F. B̄ [M 74; E 18∽]. — Chlorpropylène β [M 76,5; F — 137,4; E 22,65]. — Iodacétylène [E 30,5]. — Chlorpropylène α [M 76,5; E 35,5]. — Chl. P̄ [M 78,5; F — 117,0; E 36,25]. *325*; *1232*, *5*, *7*; *1398*/*9*. — Fluorbrométh. [E 36,5]. — Fluorchlorbromméthane [E 38].

Br. É [M 109; δ 1,50138; θ 236; F — 119; E 38,38] 16, 59, *68, 92a; **303*, **36*, 70; 859; 923, *98; *1169/*70; 1233, *39*, *58, *70, 71/2, *73; *1400*/*4*, 5, *96, 97/8; *2147; 2232, *36*, 39, 80/*1*; *2407, *13*, *17*/*20*. — Dichlorméthane (chl. méth.) [M 85; θ 245,2; δ 1,37777; F — 96,7; E 41,5] *304*, 71; 1171, 1234, *74*; *1406*, 99.

J. M [M 142; δ 2,305∽; F — 66,1; E 42,6] **305*, *37*, *72*; 999, 1171; *1223, *40*, *75*; *1407*/8; 1500/*1*, *1558; *2237*, *91*; 2414, *16*, 21, *48*. — Chl. all. [M 76,5; δ 930∽; θ 240,7; F — 136,4; E 45,5].

Chl. P [M 78,5; δ 914; θ 221; π 49; F — 122,8; E 46,6]. *306*, *38*, *73*; 401; 1236, *41*, *76*/*7*; *2238*, *2415*. Dichloréthylène α α *cis* (bichl. acétylène) [M 96,9; F — 50; E 48,35] **339*, *1259. — Brompropène β [M 121; $δ^{15}_{4}$: 1,3965; F — 126 ± 1; E 48,35 ± *0,1*]. **307*, **40*; **2241*. — Chl. B. 3. [M 92,5; δ 870 L.; E 51,6], 17; *308*, *41*; 1278/9, 1410/1. — J. vinyle [M 154; δ 2,08; E 55∽]. — Br. P [M 123; E 56∽]. — Chl. éthylidène (dichloréthane 1. 1. — Tox !) [M 99; δ 1,195∽; θ 254,5; π 50,0; F — 96,7; E 57,5 L.] *18*; *309*, *42*, 85, 91; 402; *924*; 1000, 7; *1205*, *42*, 80/*1*, 82; *1412*. — Brompropène α *cis* [M 121; F — 113; $δ^{15}_{4}$: 1,4338; E 57,8] **310*, **43*; **2242*. — Br. P [M 123; E 58,5]. — Dichloréth. α α *tr*. [M 96,9; δ 1,291; F — 80,5; E 60,25] *311*, **45*; *1260, **2243*.

Chloroforme [M 119,4; θ 262,9; π 53,8; δ 1,52637; F — 63,3; E 61,2] *19*; **312*, **46*, **74*, 86, 92; 403; 818; *925; *1168a, *69, *72/*4, 74a; *1244, 49, *61, 83, *84/*5; 1413/4, *15*/*6*, *17/*8, 17a/c, *19*, 20/2; *1557, *59; **2107*/8, *38*, **40*, *48, *53; *2231, **44*, 82, 85; 2150. — Brompropène α *tr*. [M 121; F — 76,5;

δ^{15}_{4} : 1,4169; **E 63,25]**. *313, *47; *2245. — Chlorallylène [M 74,5; E **65∞**]. — Chlorbromméthane [M 129,5; **E 68,5]**.

Chl. B̄ [M 92,5 ; δ 8953 ; F — 131,2 ; **E 68,85]**. 20; 314, 48, 75, 87, 93, 404, 28; 1001, 8; 1245, 86/7, 88, 89/91; 1419, 20/2, *23; *1560; 2215, 46, 55, 58, 63, 86; 2393. — Chloracétol [M 113; F — 34,6; **E 69,6]**. 315, 49. — Difluorbrométh. [**E 70**]. — Br. all. [M 121 ; δ 1,461 ; **E 70,5]**. — Br. P [M 123; δ 1,388; F — 109,85; **E 71,0]**. 21; *316, *50, 76; *405, *29, *50; *1002, 9; 1175, 1202/3, 1424/5, 2247.

J. É [M 155,9; δ 1,9795; F — 110,9; **E 72,3]**. 22; *317, *51, *77; *406, *30, *51; *1003, 10; *1170, *72, 75/6, *77; *1220, *46, *62, 94/*5, 96/7; *1426/*7; 2216, 48, 73/4. — Br. B. 3. [M 137; δ 1,220; **E 73,5** L (autre : 73,3)]. 23; 318, 52, 78; 407, 31; 1004, 11; 1176, 8; 1298/9, 1428. — M. chloroforme (d'éthényle trichl.) [M 133,5; δ 1,351; **E 74,1]**. — F. A [M 90; **E 76∞]**. — Trifluordibrométhane [**E 76,5]**.

Tétrachl. C [M 154; δ 1,63255; θ 283, 2; π 44,97; F — 22,95; **E 76,75]** 24; *319, *53, 79, 88, 94; *408, 32, 52; 819, *926; *1005, 12; *1173, *77, 78/9, *80/*1; 1206, 21/2, *24, *47, 50, *63; 1300/*1, 2/3, 4; 1429, *30/1, 32/3, *31/*5, 94; *1502/3, *61; 2217, *49, 59, 64, 75, 83/4, *86a; 2391, 94; *2406/*7, 22. — Chl. B [M 92,5; δ 897∞; **E 78∞]**. — Chlorbr. éthylidène [M 143,5; δ 1,70; F 16,6; **E 82,6]**. — Difluorbenzène *m*. [**E 82,85]**.

Chl. éth. (dichloréthane 1.2) [M 99; δ 1,28238; θ 289,3; π 53,0; F — 35,3; **E 83,7]** 25; 320, 54, 95; 409, 33; 1006, 13, 17; *1174, 79, *80, 82/a; 1251, 3; 1305/6; 1436/*7, 38/40, 40a; 2250. — Fluorb. [M 96; δ 1, 045; θ 286, 55; π 44, 62; **E 85,2]** *1183/*5.

Trichloréth. [M 131,2; δ 1,5000; F — 86,4; **E 86,95** (87,15 est trop haut !)] 26, 34; 321, 55, 80, 89, 96; 410, 26, 34, 53; 1014, 1182; 1252, 4; 1307, 1441/4; 2141; 2251, 56, 60, 66, 71. — Difluorb. *p*. [**E 88∞]**.— J. P̄ [M 170; δ 1,730∞; F — 93; **E 89,1** (ce chiffre, dû à TIMMERMANS, nous semble trop bas !)].

Dichlorbromméthane [M 164∞; F — 56,0; **E 90,2]** 27, 35; 322, 56, 81, 90, 97; 411, 25, 35; 1015, 23; 1186, 1255, 1308, 1445/6; 1504; 2109/11, 42/3; 2252, 57, 61, 72. — Fluordibrométh. [**E 90,9]**.

Br. B̄ [M 137; δ 1,290∞; δ^{15} : 1,2722; F — 100 L.; **E 91,6]**. 28, 36; *323, *57, 82, 98; 412, 27, *36, 54; 860, 901; 1016, 18/9, 23; 1186, 1256, 1309/10, 1447/8, 2253. — Br. méth. (dibromométhane) [M 173,9; δ 2,530∞; F — 50∞; **E 98,5** L. (autres : 97,5; 98,7)]. Br. B [M 137; δ 1,305; **E 100,5]**. — Chl. Ā [M 106; δ 890∞; **E 101∞]**. — J. B. 3. [M 184; **E 102∞]**.

J. all. [M 168; δ 1,867; F < — 95 L; **E 102]**. 29, 37; 324, 58; 413, 37; 902; 1020, 4; 1222, 61; 1311/1, 1449; 2218, 54, 62, 68; 2392, 5.

J. P [M 170; δ 1,784∞; F — 101,4; **E 102,4]** 325, 59; 414, 38; 861, 903, 1021, 1450/1, 1505, 2269. — Trifluortoluol ω [M 146; **E 103,5]**. — Brom. R. butane [M 136; **E 104]**. — Chlorbr. éth. s. [M 143,5; δ 1,79; F — 16,9; **E 106,7]** 38, 360, 439, 1022, 1207, 1315. — Chl. A. *n*. [M 106; **E 106,8]**. — Difluordibrométhane [**E 107,5]**. — Br. acétylène *tr*. [**E 108]** 326, *61. — Br. éthylidène (dibrométhane 1.1.) [M 188; δ 2,130∞; F — 50∞ L ; **E 110∞]** 39; 327, 62; 440, 1316/7. — Br. acétylène *cis* [**E 112,5]** 328, *63. — Trichloréthane *as*. [M 133,5; δ 1,422 (?); F — 35,5; **E 113,5]** 329, 64. — Bromacétol [M 202; δ 1,815; **E 115,3∞]**. — Fluortoluol *p*. [M 110; **E 116,5]**. — Trifluortribrométhane [δ 1,69225; **E 117]**. — J. B. 2. [M 183,9; **E 117,5]**. — Chlori. éthylidène [M 188,5; **E 118]**. — Fluordichlorpropane [**E 118,5]**.

J. B̄ [M 183,9; δ 1,6401; F — 90,7; **E 120]** 30, 40, 48; *330, *65, *83; *415, *41, *55; 1187/8, *89/*90; 1208, *65; 1318, 19/22, *23; *1452; 2405, 9. — Chlorpropylène *n*. [**E 120∞]**. — Br. Ā [M 151; δ 1,236; **E 120,2]** 41; *331, 66; *416, *42, *56, 862; 1187, 91; 1209, *1324/*5, *1453/4, *2276.

Tétrachloréth. [M 165, 8; δ 1,6595; F — 22,35; **E 120,8]**. 31, 42, 49; 332, 67, 84, 99; 417, 43, 49, 57; 863, 1025; 1164, 88, 91; 1210; 1326, 27/30; 1455; 2200, 33/5, 70, 77; 2382; 2405, 10.

Chlordibromméthane [**E 124]**. — Chl. triméth. [**E 125]**. — Bibromopropène α β *tr*. [M 199,8; δ^{17}_{4} : 2,0027; **E 125,95]** *418. — J. A. 3. [M 198; **E 127,5]**. 1331. — Br. A. *n*. [M 151; δ 1,243; **E 129,5]**. — J. B. [M 184; δ 1,643; **E 130,2]**. — Fluorchlorb. *p*. [**E 130,2]**. — Dichloriodméthane [δ 2,454; **E 131]**.

Br. éth. (dibrométhane 1. 2.) [M 188; δ 2,2132; F 10,01; **E 131,5** L. (autres : 131,1 ; 132,0)] 32, 43, 50, 59; 333, 68; 419, 44, 58; 864, 1026; 1182a, *89, 92/*3, *93a, *94; 1203; 1332/3, *34; 1455a/d, *56, 57/8, *59, 59a/b; 2198/9; 2232, 87; *2407. — Chl. hexyle *n*. [M 120; **E 131,5∞]**.

Chlorb. [M 112,5; δ 1,1279; θ 360; π 44,62; F — 45,0; **E 131,8** L. (autre : 132)] 44, 51, 60, 69; 334, 69; 400, 20, 45, 59; 820, 65; 1027, 1174a, *81, *83, 92, *95/*6; 1211, *66; *1335/*6, 7/8, 39/40, *1460/*1, 2/4a, 1519, 2198/9, 2232, *2406. — Difluortoluol ω [M 130; **E 133,5]**. — Dichlordibromméthane [F 22; **E 135∞]**. — Bibromopropène α β *cis* [M 199,8; F ?; δ^{17}_{4} : 2,0235; **E 135,2]** *421. — Tétrachloréthane *as*. [M 167,8; δ 1,6116; **E 136∞]**. — Brom. R. pentane [**E 137]**. — Iod. R. butane [**E 138∞]**. — Chlori. éth. [M 188,5; δ 2,164; F — 15,6; **E 140]**. — Chlor. R. hexane [M 149; **E 141∞]**. — Br. propylène ordin. [M 202; δ 1,979; **E 141,7]** 450a, 456a, *1193, 1257, 1465/8. — *p*. fluor. — *m*. xylol [M 125; **E 143]**. — Bromi. éthylidène [M 233; δ 2,50; **E 144]**. — Difluortribrométhane [**E 146∞]**.

Tétrachloréthane symétr. (tétrachl. acétylène) [M 167,8; δ 1,614; F — 43,8∞; **E 146,25]** 33, 45, 52, 61, 70; 422, 51a, 57a; 821; 1133, 97; 1213; 1341/2, 3/4; 1344a, 1469; 1506, 20. — Fluortribrométh. [**E 147,2]**. — J. Ā [M 198; δ 1,4676; **E 147,5]** 53; *423, *46, *52a; 1197/8, *1345.

Bromoforme [M 253; δ^{25} : 2,88421; δ^{15} : 2,905 L;

F 7,6; E **148,3]** 46, *51, 62,* **71*; 124, 47, *53a, 58a; *1190, *93a, 98; *1346/7; 1469a, *70/1*; 1507, 21; *2112, 44/5*. — Br. isobutylène **[E 149,5]**. — Dichlordibrométhane **[E 150,2∞]**. — Fluorbr. b. *p.* **[E 152,5]**. — J. A. n. **[M 198; E 156∞]**.

Bromb. **[M 157**; δ 1,52185; θ 397,0; π 44,62; F — 30,6; **E 156,1]**. 47, *55, 63*, *72, 80; 448, ***54a***, *59a, 66*, 68; *1134*, 38, *84, *94 *5, 99; *1204, 12*, 25; 1348, *49/53*; *1472 *3, 4, *5/7*, 8; 1508, *22*, 36; *2201*, 78, 88/9; *2408*, 11, 23, *27*, 49.

Br. hexyle *n.* **[M 165**; δ **1,1935**; **E 156,5]**. — Trichlorhydrine (1. 2. 3. trichlorpropane) **[M 147,5**; δ **1,41**; **E 158]**. *56, 64, 74*; *460*; 904, *1479/80*; 1509, *24*; 2146. — Br. butylène β **[M 216**; **E 158]**. — Chlortoluol *o.* **[M 126,5**; F — 34; **E 159∞]**. *73*, 1028, 1199, *1351/6*. — Chl. heptyle *n.* **[M 134**; **E 159∞]**. — Chlortoluol *p.* **[M 126,5**; F 7,4; **E 161,3∞]**. 57, *65, 75, 81*; 455a, *61*; 1200, *1357*, *1481/3*; 1510/1, *25*.

Pentachloréthane **[M 202,3**; δ 1,709; F — 29,0; **E 161,95]** 58, *66, 76, 82*; *462, 67*, 69; *1135*, 9; 1200, *14*; *1358/61*, 61a, 62; 1512/3, **26*, 37; *2119/51*, 52; 2279. — Chlortoluol *m.* **[M 126,5**; δ **1,095∞**; F — **47,8∞**; **E 162,4]**. — Bromi. éth. **[E 163]**. — Br. butylène *n.* **[E 165,8]**. — Iod. R. pentane **[E 166,5]**. — Br. triméth. **[M 202**; δ **1,99∞**; F <— 75; **E 167∞]**. *83, 463, 1527*. — Fluormésitylène **[E 171∞]**. — Dichlorb. *m.* **[M 146,9**; δ 1,307; **E 171,5]**. — Dichlorb. *p.* **[M 146,9**; F 53; δ 1,4581; **E 173]**. — Fluortribrométhane **[E 178]**. — J. éthylidène **[M 282**; δ 2,840; **E 178]**. — Dichlorb. *o.* **[M 147**; δ 1,3254; **E 179]**. — Br. heptyle *n.* **[M 179**; δ 1,155; **E 179]**.

Chl. benzyle **[M 126,5**; δ 1,118; F — 39,0; **E 179,35]**. 67, *77, 84*; *205*, 13; 464, *70*; *822, 24*, 27, *66*; 927, 32; 1029; *1136, 40*; 1201, 15, 26; 1363, *64/7*, 68/9; 1484/5, *86/7*; 1514/5, 28, 38; 2196; *2202/3*, 4, 8, 90; 2378/*9*, 83; 2402, 24/5. — J. hexyle *n.* **[M 212**; δ **1,46**; **E 180∞]**. — J. méth. **[M 267,7**; $δ^{15}$: 3,3326; F 4; **E 180∞**, décomposition**]**.

Bromtoluol *o.* **[M 171**; δ **1,420∞**; F — 29,3; **E 181,75]** 78, *85*; *206, 12*; 465, *71/2*; *823, 25, 67*; *928*, 33; ***1141***; 1201, *16*; 1370, *1/4*; *1488/9*; 1516, *29, 39*, 47; 2209, 11; 2385, 7; 2403, 12, 26, 28. — Fluoriodb. *p.* **[E 183]**. — Bromtoluol *m.* **[M 171**; δ **1,430∞**; F — **39,8∞**; **E 183,7]**. — Perchloréthane **[M 236,8**; δ 2,011; F 184; **E 185]** *86*; *207, 14*; 868, 1030, *1142*; *1202*, *48; 1490; *1530, 40*.

Bromtoluol *p.* **[M 171**; F 28,5; **E 185** L. (autre 183,7!)**]** *87, 208, 826*; *929, 34*; *1143, 1202, 1375/7*; 1491, *5*; *1531, 39, 41*, 48; 2386. — Difluortétrabrométhane **[E 186,5]**.

Iodb. **[M 203,9**; δ 1,86059; π 44,62; F — 31,35; **E 188,55]**. 79, *88*; *209, 15*; *930, 35, 37*; 1031; *1137*, *44*, 85, 96; *1378/80*; *1532, 42, 49*. — Tétrabromméthane **[M 331,7**; F 92,5; **E 189,5]**. — Diiodéth. (tox.!) **[F 71**; **E 192]**. — Iod. R. hexane **[E 192,5]**. — Dichlor. R. hexane **[M 153**; **E 193,5∞]**. — Dichlor. α. β. dibrom. α. β. éthane **[F — 27,0**; **E 195]**. — Chlorbromb. *p.* **[E 196,5]**. — Br. hexylène β **[E 197∞]**. — Br. tétraméth. **[E 198]**. — Br. benzyle **[M 170,9**; δ 1,470∞; F — 15∞ L; **E 198,5∞]**. 89, *90*; *210, 6*; 931, 36, 38, 40; 1032/3, 5; 1145, 1217, *1381/4*; 1533, 43, 50. — J. heptyle *n.* **[M 226**; **E 201]**. — Chlorbromb. *o.* **[E 202∞]**. — Chlortribrométh. **[E 202∞]**. Br. octyle *n.* **[E 203,5]**. — Iodt. *m.* **[M 218**; **E 204]**.

Chl. benzylidène **[M 161**; F — 17,4; δ 1,2699; **E 205,15]** *91*, 211, 473; 939, 41, 43; 1034, 1146; 1218/27; 1334, 85/6, *87/8*, 89; 1492; 1518, 34, 44, 51, 55; 2113, *5*. — Trichlorb. 1. 3. 5. **[M 181,5**; F 63,4; **E 208,3]** *942, 4*; 1390/2; *1535*, 45, *52*; *2114, 6*. — Chl. bornyle (chlorhydrate pinène) **[M 172,5**; F 125; **E 210∞]** *92*, 1036/7; *1219, 28*; *1393*; 1504, 46, *53*. — Tétrabrométhane *as.* **[M 345,7**; **E 210∞]**. — Iodt. *p.* **[M 218**; F 35; **E 212∞]** *1220*; *1554, 6*. — Bibromb. *m.* **[M 236**; **F 1**; **E 219∞]** 1518a; *o.* **[E 220∞?]**. — Tribromhydrine (tribrompropane 1. 2. 3.) **[M 281**; $δ^{23}$: 2,435∞; **F 16,5∞**; **E 220]** 474, *945*; 1230/1, 1394/5, *1493*, 1517, *2117*.

Dérivés halogénés acides.

F. acétyle **[E 20,3]**. — F. prop. **[E 44]**. — Chl. acét. **[M 78,5**; δ 1,138; **E 52]**. — Chl. oxal. **[M 137**; **E 70∞]**. — Chl. prop. **[M 92,5**; **E 80∞]**. — Br. acét. **[M 122,7**; **E 81]**. — Chl. isobut. **[M 96,5**; **E 92]**. — Chl. but. *n.* **[M 96,5**; **E 100,8∞]**. — Br. prop. **[E 103,8]**. — J. acét. **[E 108]**. — Chl. valér. *n.* **[M 110,5**; **E 127,5]**. — Chl. fumar. **[M 153**; δ 1,405∞; **E 160]**. — F. benzoyle **[M 125,5**; **E 161,5]**. — Chl. œnanthyle **[M 138,5**; **E 174,5]**. — Chl. benzoyle **[M 140,5**; δ **1,2324**; **E 198,3]**. — Chl. menthyle **[δ 9565**; **E 210]**. — Br. benzoyle **[M 185**; δ 157; **E 218,5∞]**.

Dérivés halogénés-dérivés nitrés.

Chloropicrine (trichlornitrométhane) **[M 184,4**; δ 1,6; F — 65,5∞; **E 111,9]**. *475/7, 1562/4*. — Chlornitrométhane **[M 95,5**; **E 122,5]**. — Bromnitrométhane **[M 140**; **E 144∞]**.

Dérivés halogénés-Éthers sels.

(Liste très incomplète.)

Chlorform.: M **[E 71,4]**; — É **[E 93,1]**. — Fluoracét. M **[E 104,5]**. — Chlorform. P **[E 115,2]**. — Chloracét. M **[M 108,5**; δ 1,254∞; **E 129,5]**. 478/*9*, 869, *1203*; *1565/6*, 77/*8*. — Chlorprop. M. α **[E 132,5]**. — Dichloracét. M **[E 143∞]**. — Chloracét. É **[M 122,5**; δ 1,20; **E 143,5]** *1567/71, 79/81*, 82; 2429/30. — Chlorprop. É α **[M 136,5**; **E 147]**. — Chloracét. P̄ **[M 136,5**; **E 149∞]**. — Trichloracét. M **[M 149,4**; **E 152]** 1572, *86*; 2154. — Dichloracét. É **[M 157**; **E 157,3]** 870. — Bromacét. É **[M 167**; **E 158,2]** *480, 1204*; 1573/*4, 83/4, 87*; 2292; *2408, 31*. — Chloracét. P **[M 136,5**; δ 1,15; **E 161,7∞]**. — Bromacét. P̄ **[M 181**; **E 165]**. — Trichloracét. É **[M 191,4**; **E 167,5]** 871. — Chloracét. B̄ **[M 150,5**; **E 170]**. — Dichlora-

cét. P [E **176,3**]. — Bromacét. P [**M** 181 ; **E 177,5**]. — Bromisobut. É. α [**M** 195; E **178**] *481*, 872; *1575*, *85*. — Dichloracét. B [M 185; δ 1,182; E **184∽**]. — Bromacétate B̄ [M 195; E **188,5**]. — Chloracét. Ā [M 164,5; δ 1,063; E **190,5**] 217, *1576*. — Bromacét. Ā [M 209; E **207∽**]. — Chlormalon. É [M 194,5; E **221∽**]. — Chlorfumarate M [E **224∽**].

Dérivés halogénés-Oxydes.

Ox. **M.** chloré [M 80,5; δ 1,072; F — 103,5; E **59,5**] 93; *482/3*, 4; *1205/6*; *1588/9*, *95*. — Chlorméthylal [M 110,5; E **95**]. — Ox. É. chloré 1. [M 94,5; E **97,5**]. — Ox. M. perchloré [E **98**]. — Ox. M. dichloré s. [M 115; E **105**]. — Ox. É. bromé 1. [M 139; E **105**]. — Ox. É. chloré 2. [M 94,5; δ 1,0572; E **107,5**].

Épichlorhydrine α [M 92,5; δ 1,203; E **116,45**] Cl O ∧ 94/5; 485,6, *87/92*, 93; *1207/10*, 11; *1562*, *90/2*, 93, *96/7*; 1600/2; 2200, 5, 33/5, 93/4; 2405, 9/10. — Ox. M. iodé [E **124**]. — Ox. É. bromé 2. [M 139; δ 1,3704; E **127,7**]. — Ox. M. tétrachl. *s.* [E **130**]. — Épichlorhydrine β Cl—◇O [M 92,5; E **133**]. — Épibromhydrine α [M 137; δ 1,63∽; E **139∽**]. — Isochloracétal [E **146**]. — Ox. M. dibromé *s.* [M 204; E **150**].

Acétal monochloré [M 139,5; δ 1,0418; E **156,8**] *96*; 494, *5/6*; *1212*; *1594*, *8/9*, 2411; — dichloré [M 187; δ 1,152; E **183,5**]. — Phénétol *m.* chloré [M 156,5; E **193**]. — Phénétol *p.* fluoré [E **197**]. — Acétal trichloré [M 221,5; δ 1,250; E **197**]. — Ox. vinyle perchloré [E **210**]. — Anisol *o.* bromé [M 184; E **217,7**]. — Ox. M. diiodé *s.* [E **218,5**]. — Phénétol *o.* bromé [M 201; E **224**].

Dérivés halogénés-Phénols.

Chlorphénol *o.* [M 128,5; F 7∽; E **175,5**] 97/8, 497; 946; 1213/*4*, 5/*6*, 7; *1603/4*, *2118*, 2412. — Fluorph. *p.* [M 112; E **187**]. — Bromph. *o.* [M 173; F 5,5; E **194,5**]. — Chlorph. *m.* [M 128,5; F 28,5; E **214**]; *p.* [M 128,5; δ 1,306∽; F 37; E **217**] 1218/*9*, *1605/6*. — Bromph. *m.* [M 173; F 32,5; E **236,5**]; *p.* [F 63,5; δ 1,85; E **237∽**].

Dérivés nitrés.

Nitrométhane [M 61; δ 1,163; F — 26,5∽; E **101,2**] *99*, 498, *99/503*, *873*, *1038/9*; *1220/2*; 1608, 10/*1*, *16*, *26*; *2219*, 95; 2396/7. — Nitroéthane [M 75; δ 1,071∽; F <— 50 L; E **114,5**] *501/5*. — Nitropropane β [M 89; E **118,5∽**]. — Nitrobutane 3. [M 103; E **126,7**]. — Nitroallyle [M 87; E **128∽**]. — Nitropropane α [M 89; δ 1,025; E **131**]. — Nitrobutane α [M 103; E **151,5**]. — Nitrohexanes : 2. [M 131; E **176**]; 1. [E **180,5**]. — Nitro. R. hexane [M 127; F — 34; E **205,5**].

Nitrobenzène [M 123; δ⁰ = 1,22290; F 5,65; E **210,85**] *100*; *506/7*, **8/10*, 11; *828*; 1040/1, 2; *1223/*4, 25/7, *28/9*, 30; *1607, **9*, *12/3*, 14, *17/*22, 23/4, *27, *28/9*, 31/2, 34; *2296*, *2388, *2432/*4, *2434a. — Nitrotoluène *o.* [M 137; F — 4; δ 1,186∽; E **222,3**, sous faible décomp.] 1043, 1231; 1615, 25, 33. — Phénylnitrométhane [E **226∽**, sous faible décomp.]. — Nitro-É. b. *o.* [M 151; E **228∽**]. — Nitrotoluène *m.* [M 137; F 16; E **231**] *512*, *1630*; — *p.* [M 137; E **238∽**].

Dérivés nitrés-Phénols.

Nitrophénols : *m.* [M 139; F 96; E **194**]; — *o.* [F 44; δ 1,455; E **214**].

Dérivés sulfurés (C, H, S).

Merc. : M [M 48; δ 860∽; F — 130,5; E **6∽**]. — É [M 62; δ 857; θ 228,0; F — 144,5; E **36,2**]. 513, 1045; *1232*, 3/4; *1636*, 50/1, *52/3*, 54, *78/9*, *2435*. — S. M [M 62; θ 231,2; δ 866∽; F — 83,2; E **37,3**]. 1046, *1235/6*.

S. carbone (dithiométhane) [M 76; δ 1,29272; θ 273,5; π 73,1; F — 111,6; E **46,25**]. 101, *2/*3; **511/*6*, *17*, 18/9, *20; *947; **1047*, *48*, 49/50, *51; *1237*, **39*, *40/2*, *44, 45, *46/*8; *1607, *35, *37/8*, **39/40*, **41/2*, *43, 55, *56/*7, 58/*9, 60, *61/*4, **80*, *81/*2*, *84/*5, 2220/1, *36/8*, *97/8*, 99; 2300/1, *2/3*, 98; *2413/4*, *15/6*, *36/8*, *48*. — S. M, É [M 76; θ 259,66; F — 104,8; E **66,9**]. — Merc. P [M 76; δ 858∽ L.; F — 105; E **67,5**]. *521*, *1052/3*, 1249, *1644*, 65/7, *68*. — Thiophène [M 84; δ 1,087∽; θ 317,3; π 47,4; F — 37,1; E **84**]. 1054/5; 1250/*1*, *2*; *1645*, 69/*70*. — Merc. B̄ [odeur!] [M 90; δ 858∽; F <— 79 L.; E **88**]. 1253/4, 1671/3. — S. É [M 90; δ 858∽; θ 284,67; F — 102,5; E **92,3**]. *1056/7*, 1255/*6*; *1646*, 83. — S. M, P [M 90; E **93,5∽**]. — Merc. B [odeur!] [M 90; δ 860∽; E **97,3**]. — S. vinyle [M 86; E **101**]. — M. thiophène [M 98; E **112,5**]. — Di. M [δ 1,064; E **114∽**]. — Merc. Ā [odeur!] [M 104; δ 8548; E **120**]. — S. P̄ [M 116; E **120,3**]. — É. thiophène α [M 112; E **133∽**]. — Di. M. thiophène 2. 5 [M 114; E **136,5**]. — S. all. [M 114; F <— 79 L; E **139∽**]. 522, *1058*, 1257; *1647/8*, *74*, *86*. — S. P [M 116; δ 855; F — 101,9; E **141**]. — Bisulfure É [M 90; θ 368,9; E **153**]. Tri. M. merc. [M 104; E **169,5**]. — Thiophénol (φ — mercaptan) [M 110; δ 1,10; δ²⁴ : 1,078; E **170**] *1649*, 75/7. — S. B̄ [M 146; δ 846∽; E **171**]. — Éthylidène-É. s. [E **172,5**]. — Di. É. thiophène [M 140; E **181**]. — S. B [M 146; δ 8523; E **182∽**]. — Tétra M. thiophène [M 142; E **183**]. — S. crotyle [δ 9032; E **186,5**]. — S. M, φ [E **187,5**]. — Tris. all. [E **188**]. — Thiocrésol *o.* [M 124; F 15; E **194∽**]. — Benzylmerc. [E **194,5**]. — Thiocrésols : *p.* [M 124; F 43; E **195∽**], *m.* [δ 1,0625; F — 20; E **195,5∽**]. — S. all., φ [E **207,5**]. — S. Ā [M 174; δ 850∽; θ 391,25; E **213∽**]. — Thionaphtène [M 134; F 30∽; E **221**]. — Thiophtène [E **225**].

Éthers-sels.

Nitrites : M [M 61 ; δ 985∽ ; E — 12∽] ; É [M 75 ; δ 915∽ ; E 17,5] 1267.

Form. M [M 60 ; δ 1,0032 ; θ 214 ; π 59,25 ; F — 99,75 ; E 31,9 L. (31,75 : TIMMERMANS)] *113, 540, 878, 1067 ; 1268/9, 70, 75, 78, 83 ; 1636/7, 87 ; 1752/6, 57 ; 1842, 45/6 ; *2052/*4 ; 2413/4, 15, 17/20, 21, 35/7, 43/4. — Nitrites : all. [M 87 ; δ 9545 ; E 44] ; — P [M 89 ; δ 905 L. ; E 45] 1276.

Form. É [M 74 ; δ 94802 ; θ 235,3 ; π 46,83 ; F — 80,5 ; E 54,1]. 541, 48 ; 1068 ; 1271, 74, 77, 79/80, 86 ; 1588 ; 1638, 44, 88 ; 1729/*30, 58/9, 60/1, 62/*3 ; 1843, 7 ; 2138, 2297.

Acét. M [M 74 ; δ 95932 ; θ 233,7 ; π 46,29 ; F — 98,05 ; E 57,0]. *542, 9 ; 951 ; *1069, 73 ; 1272, 81, 87 ; 1300, *35 ; *1639, *89 ; 1729, *31/*2, 64/*5 ; *2140, 2224, 98 ; 2398 ; *2441, 50. — Nitrate M (explos. !) [M 77 ; δ 1,203∽ ; E 65∽]. — Borate tri. M [M 104,2 ; δ 940 ; E 65∽] 543, 1070 ; 1282, 88, 94 ; 1640 ; 1734, 66. — Nitrite B̄ [M 103 ; δ 885 L. ; E 66,5] 1734. — Form. P̄ [M 88 ; δ 938∽ ; E 70].

Acét. É [M 88 ; δ 9244 ; θ 250,1 ; π 38,0 ; F — 83,4 ; E 77,05 L. (autre 77,15)] *544, *50, *56, 59, 61, *66, *80 ; 829 ; *1071, 73a ; *1284, 89, 92, *95, 98 ; *1301, 5, 7, *36 ; 1589 ; 1610, *41, 45/6, *90 ; *1731, 35, *36/*8, 69/71, *72 ; 1882 ; 2273/5, 99 ; 2300, *4, 63, 64/5 ; *2406, 22, *41.

Prop. M [M 88 ; δ 93871 ; θ 257,4 ; π 39,52 ; F — 85 L. ; E 79,7]. 545, 51, 57 ; 1074 ; 1290, 3, 6 ; 1302 ; 1735, 73, 74/6 ; 2225, 2391. — Acryl. M [M 86 ; δ 9738 ; E 80,3].

Form. P [M 88 ; 92868 ; θ 265 ; π 40,06 ; F — 90 L. ; E 80,8] 546, 52, 58, 60, 62 ; 1075 ; 1291, 99 ; 1303, 6, 8 ; 1642, 1777/8, 2400.

Nitrate É [M 91 ; δ 1,1322 ; F — 112∽ ; E 87] 2141. — Acét. P̄ [M 102 ; δ 9166 ; E 90].

Carb. M [M 90 ; δ 1,080 ; F 0,5 ; E 90,5] 553, 67 ; 1309 ; 1779/81.

Isobut. M [M 102 ; δ 91131 ; θ 267,55 ; π 33,86 ; E 92,3]. 547, 54, 68 ; 1297 ; 1304, 10 ; 1848, 2142. — Nitrite éth. (tox !) [M 120 ; δ 1,2156 ; F 37,5 ; E 97∽]. — Nitrite Ā [M 117 ; δ 898∽ ; E 98∽]. — Form. B̄ [M 102 ; δ 905 ; θ 278,2 ; π 38,29 ; F — 100 L. ; E 98,3∽]. 110 ; 555, 63, 69, 81 ; 1076, 1311, 1783/4, 1849, 2093, 2143.

Prop. É [M 102 ; δ 91245 ; θ 272,9 ; π 33,16 ; F — 74,1 ; E 99,1] 564, 70, 75, 77, 82 ; 1077, 80, 1312, *1736, 39, 85 ; 2094. — Acryl. É [M 100 ; δ 927 ; E 99,5∽]. — Acét. all. [M 100 ; δ 9376 ; E 101∽]. — Orthoform. M [M 106 ; E 101,5].

Acét. P [M 102 ; δ 91016 ; θ 276,2 ; π 33,16 ; F — 92 ; E 101,55]. 571, 76, 78, 83 ; 830 ; 1078, 81 ; 1313, 1611 ; *1732, 37, 39/40, 86/7 ; 1850, 2226 ; 2392, 7 ; *2441.

But. M [M 102 ; δ 92006 ; θ 281,25 ; π 34,21 ; F < — 95 L. ; E 102,75]. 565, 72, 79, 84, 90 ; 879, 1079 ; 1314, 16 ; 1691 ; 1740, 88/9. — Form. B. n. [M 102 ; δ 912 ; E 106,9]. — Form. crotyle [E 108,5∽]. — Carb. M, É [M 104 ; F — 14,5 ; E 109,2∽]. — Isobut. É [M 116 ; δ 8906 ; θ 280,4 ; π 30,13 ; E 110,1]. 573, 85, 91 ; 1315, 18, 26 ; 1563, 1692 ; 1741, 90. — Nitrate P [M 105 ; δ 1,115∽ L. ; E 110,5] 1741. — Prop. P̄ [M 116 ; E 111∽]. — Isoval. M [M 116 ; δ 900 ; θ 283,5 ; F < — 95 L. ; E 116,3] 586, 92 ; 1317, 1590. — Acét. B̄ [M 116 ; δ 8921 ; θ 288,3 ; π 31,40 ; F — 98,85 ; E 118,0]. *587, 93 ; 880, 1165 ; 1319, 27 ; 1791. — Isosulfocyanate M (M. sénévol) [M 73 ; E 119]. — Borate É [M 146,2 ; δ 887 ; E 119,5]. 1742.

But. É [M 116 ; δ 8995 ; θ 292,8 ; π 30,24 ; F — 93∽ ; E 119,9]. 574, 88, *94 ; 881, 1166 ; 1320, *21, 28 ; 1591 ; 1647, 93 ; *1738, 42/*3, 92/3 ; 1881, *2276, 2409/10. — Croton. M. α [M 114 ; δ 975∽ ; E 120,7]. — Isobut. P̄ [M 130 ; δ 888 ; E 120,75]. — Silic. tétra. M [M 152,6 ; δ 1,0589 ; E 121]. — Sulfite M [M 110 ; δ 1,06∽ ; E 121,5]. — Prop. P [M 116 ; δ 902 ; E 122,2∽]. *1694. — Acryl. P [M 114 ; δ 92 ; E 123∽].

Form. Ā [M 116 ; δ 8943 ; θ 304,6 ; F < — 79 L. ; E 123,6] 111, 595, 882 ; 1321, 9 ; 1565, 92 ; 1648 ; 1744, 94/5, 96 ; 1883, 2392, *2439. — Acét. B [M 116 ; δ 9016 ; θ 305,9 ; E 124,8]. — Carb. É [M 118 ; δ 1,000 ; E 126,0] 596, 883 ; 1322, 30/1, 37 ; 1593 ; 1744, 97, 98/9 ; 1884, 2277. — Val. M [M 116 ; δ 9097 ; E 127,3]. — Arsénite M [E 128,5∽]. — Form. A. n. [M 116 ; δ 902 ; θ 302,6 ; π 34,12 ; E 130,5]. — Carb. M, P [M 118 ; E 130,5∽]. — Isosulfocyan. É [M 87 ; δ 1,019 ; F — 6 ; E 132]. — Sulfocyan. M [M 73 ; E 133∽]. — Isobut. P [M 130 ; δ 884 ; θ 316 ; E 134] 1082. — But. P̄ [M 130 ; E 134]. — Isoval. É [M 130 ; δ 8851 ; θ 293,7 ; π 31,5 ; F — 99,3 ; E 134,7] 597, 1332. — Croton. É. β [M 114 ; δ 946∽ ; E 136]. — Prop. B [M 130 ; δ 8876∽ ; θ 318,7 ; F — 85∽ L. ; E 136,9] 598, 1083 ; 1333, 38, 41 ; 1566, 1800/1. — Acét. Ā [M 130 ; δ 884 ; F < — 79 L. ; E 138,8]. 112 ; *589, *99 ; *1323, *25, *34, 39, 42, *45/*6 ; 1567, *1748, 1802, *2439. — Angélicate É [M 128 ; δ 9347 ; E 141,5∽]. — Croton. É. α [M 114 ; δ 940∽ ; E 142∽]. — Sulfocyan. É [M 87 ; δ 1,033 ; E 142]. — Orthoacét. É [M 162 ; δ 960∽ ; E 142∽]. — But. P [M 130 ; δ 893 ; θ 326,6 ; F < — 95 L. ; E 143]. 600, 1340 ; 1568, 72 ; 1745, 1803/4, 2429. — Isoval. P̄ [M 144 ; δ 883 ; E 143,5]. — Carb. M, B̄ [M 132 ; E 143,6]. — Lact. M [M 104 ; δ 1,118 ; E 144,8 L]. 1343, 1569, 1745, 1805/7, 2144, 2430. — Val. n. É [M 130 ; δ 894 ; π 31,5 ; E 145,5∽]. — Carb. É, P [M 132 ; E 145,6∽]. — Prop. B [M 130 ; δ 895 ; E 145,7]. — Orthoform. É [M 148 ; δ 915∽ ; E 145,8]. — Isobut. B̄ [M 144 ; δ 877 ; E 147,5]. 601 ; 1341, 8 ; 1570, 3, 2145. — Nitrate Ā [M 160 ; E 147,5]. — Acét. A. n. [M 130 ; δ 897 ; E 148,7]. — Caproate M [M 130 ; δ 9044 ; E 149,6]. 1344a, 1807a. — Allylsénévol [M 99 ; E 150]. — Form. hexyle n. [M 130 ; δ 898 ; E 153,6].

Lactate É [M 118 ; δ 1,0546 ; E 155 L]. 602 ; 1349, 54, 58 ; 1571, 4 ; 1746 ; 1808/9, 51 ; 2154. — Isoval. P [M 144 ; δ 881 ; F < — 79 L. ; E 155,8].

1350, 594, 746. — But. B [M 144; F<—95 L.; δ 882 L.; **E 157**]. *603, 1084*; 1347, *55, 59*; *1649, 1852.* — Val. P̄ [M 144; **E 158**]. — Orthocarb. É [M 192: **E 158,5**]. — Isobut. B [M 144; **E 159∞**]. — Carb. É, B̄ [M 146; **E 160,1**]. — Prop. Ā [M 144: δ 885 L.; **E 160,3**]. *604*; *1351, 60*; *1810/2*, 54. — Sulfite É [**E 161,3**]. — Isocaproate É [M 144; **E 161,4**]. — Cyanate É [M 71; **E 162**].

Oxal. M [M 118; F 54; **E 163,3**]. *605*; *831, 81, 1085*; *1352, 56/7, 61*, 63; *1747, 1813/20*; *53, 55*; 2156, 2278/9; 2366/7, 68, 80, 84; 2423, 42, 49, 50. — Silicate tétra. É [M 208,6; δ 953∞; F—36,5; **E 165**]. *1353, 1747, 1821/2*, 2146. — Arsénite tri. É [**E 165,5**]. — But. B [M 144; δ 888; **E 165,7**] *1695. — Caproate É [M 144; δ 8888; **E 166,8**] 1361a. — Lactate P̄ [M 132; **E 167∞**]. — Val. P [M 144; δ 8888; **E 167,5**]. — Carb. P [M 146; δ 985; **E 167,5∞**]. — Isoval. B̄ [M 158; δ 873; F<—79 L.; **E 168,7**]. 606, 885, 1086, 1370, *1823/4*; *2157*, 66a. — Isobut. Ā [M 160; δ 875; **E 168,8∞**]. — Acét. hexyle *n.* [M 144; δ 8902; **E 169,2**]. — Prop. A *n.* [M 144; **E 171∞**]. Lactate P [M 132; δ 1,023; **E 171,7 L**] *607*; *832*, 86; 1362, *64*; *1825/6, 56, 60*; *2158*; 2378, *81*; 2424, *45*. — Heptylate *n.* M [M 144; δ 898; **E 172,5**]. — Oxal. M, É [M 132; δ 1,1565; **E 173,7**]. — Form. éth.-glycol [**E 174**]. — Acét. R. hexanol [**E 176**]. — Form. heptyle *n.* [M 144; δ 894; **E 176,7**]. — Angélicate B̄ [M 156; **E 177,3**]. — Isoval. B [M 158; **E 178**]. — Val. B̄ [M 158; **E 178∞**]. — Caproate P̄ [M 158; **E 178∞**]. — But. Ā [M 158; δ 878 L.; **E 178,6**] *608, 1365, 1827/8*; *2159, 67.*

Malon. M [M 132; δ 1,175; **E 181** (autre 181,5)] 607, 952; *1366, 71*; *1575*; *1829/30*, 57, *61*; 2159a, 67a, 77. — Hexahydrobenzoate M [M 142; **E 182∞**]. — Lactate B̄ [M 146; δ 992∞L; **E 182,15 L**] *610, 953*; *1367, 72*; *1831/2*, 58; *2160, 8*; 2369, *2425*. — Carb. É, A [M 160; **E 182,3**]. — Ā. sénévol [**E 183,5**]. — But. A. *n.* [M 158; **E 185**].

Oxal. É [M 146; δ 1,103; F—40,6; **E 185,0**] 611/2 *833*, 87; *954*; 1368, *73, 75, 78*; *1576*, 1748; *1833/4*, 59, *62, 64*; *2161, 69, 78, 88*; 2385/6, 90; 2426. — Val. B. *n.* [M 158; δ 8847; **E 185,8**]. — Caproate P [M 158; δ 884; **E 186**]. — Diacétate du glycol [**E 186,5**]. — Prop. hexyle *n.* [M 160; **E 188∞**].

Sulfate M [M 126; δ 1,35; F—24,5; **E 188,4**] 1369, *76*; 1748; *1835, 65*; 2161a. — Œnanthylate (heptylate) É [M 158; δ 888∞; **E 188,5**]. — Oxal. P [M 174; δ 1,07; **E 190∞**]. — Carb. B̄ [M 174; δ 975∞ L; **E 190,3**]. *613*; *1374, 7, 9*; *2162, 70, 79.* — Acét. heptyle *n.* [M 158; δ 889; **E 191,5**]. — Isoval. Ā [M 172; δ 8700; **E 191,5∞**] *1696. — Fumar. M [F 102; **E 192∞**]. — Phosphite tri. É [**E 194∞**]. — Succin. M [M 146; δ 1,140; F 18,7; **E 195,1**]. 614, *1380, 1749*, 1836; *2163, 80.* — Acét. φ [M 136; δ 1,0927; **E 195,5**]. 114, *615, 1381, 1749*, 1873; *2164, 71, 81.* — Hexahydrobenz. É [M 156; **E 196∞**]. — Caproate B̄ [M 172; **E 196∞**]. — Val. Ā [M 172; **E 197∞**]. — Phosphate tri. M [δ 1,2379; **E 197**]. — Malon. É [M 160; δ 1,075∞; F—50; **E 198,9**] 616/7, 955,6; *1382*, 85, 90, *1750*; 1837, 66, 74; 2165, 72, 82. — Benz. M [M 136; δ 1,1026; F—12,5; **E 199,55**] 619, 1087; *1383*, 86, 91; *1750*/1, 1875; 2166, *73, 83, 89.* — Angélicate Ā [M 170; **E 201∞**]. — Lactate Ā [M 160; δ 9833 L; **E 202,4 L**] 618, *1088*; *1384*, 7, 1751, 1876; *2184, 90.* — Form. benzyle [M 136; **E 202,5**]. — Phosphate É, di. M [δ 1,175; **E 203,3**]. — Caproate B [M 172; **E 204,3**]. — Caprylate É [δ 89; **E 206∞**]. — Oxal. all. [M 172; **E 207**]. — Carb. B [M 174; δ 970∞; **E 208**]. — Phosphate M, di. É [δ 1,1228; **E 208,2**]. — Succinate É, M [M 160; δ 1,093; **E 208,2**]. — Silic. P [M 264,6; **E 209**]. — Acét. octyle *n.* [M 172; δ 8847; **E 209**]. — Citraconate M [**E 210∞**]. — Malonate É, P [M 174; δ 1,05; **E 211**].

Benz. É [M 150; δ 1,0657; F—34,2; **E 213**]. *555a; 620,2; 957; *1072, 90; *1273, *85; 1389, *93/4*; *1612*, *43, *97; *1730; *1838 *9, *38a, *44. *67, 69*, 78/9; 2175, 85. — Oxal. P [M 174; δ 1,0384; **E 213∞**]. — Pélarg. M [**E 213.5∞**]. — Caproate Ā [M 126; **E 214**]. — Arséniate tri. M [**E 214∞**]. — Phosphate tri. É [**E 215**]. — Acét. benzyle [M 150; δ 1,073∞; **E 215,6**] 621, 1089, 91; 1389, 92; 1613, 1868, 2186. — Succin. É [M 174; δ 1,060∞; F—20,8; **E 216,5**] 623, 1395, 1614; *1840, 70, 80*; 2176, 87. — Fumar. É [**E 218,5**]. — Form. menthyle [**E 219**]. — ? acét. M [**E 220∞**]. — Diacét. benzylidène [**E 220**]. — Caprylate P [δ 88; **E 224,7**]. — Acét. menthyle [**E 227,5**]. — Carb. Ā [**E 228,7∞**]. — ? acét. É [**E 229∞**]. — Benz. all. [M 162; **E 230,5**]. — Citraconate É [**E 231**]. — Benz. P [M 164; δ 1,047∞; F—51,6; **E 231,2**]. *624*, 888, 1615; 1841, *71.* — Carb. éth. [**E 236**]. — Benz. B̄ [M 178; **E 242,15**]. 1872. — Acét. géranyle [**E 244∞**]. — Benz. Ā [M 192; **E 262,3**].

Éthers sels-Phénols.

Salicylates : M [M 152; δ 1,1969; θ 436,0; F—8,5; **E 223,3**] *1885. — É [M 166; δ 1,20; F 1,3; **E 232**].

Hydrocarbures.

Méthane [M 18; F—186; E **— 164**]. — Éth. [M 28; π 50,7; F—160∞; E **— 102,5**]. — Éthane [M 30; θ 32,16; π 48,86; F—177,5; E **— 93∞**]. *625/*30, 1698, **1886/*7*; **2000, *2/*3*. — Acétylène (éthine) [M 26; θ 35,5; π 61,6; F—82,5; E **— 84**]. — Propylène [M 42; θ 90,2; E **— 50,2**]. — Propane [M 44; θ 97; π 45; F—145∞; E **— 40∞**]. **630a.* — Triméth. [M 42; E **— 35∞**]. — Allène (allylène s., propadiène) ═══╢ [M 40; F—146; E **— 32**]. — Allylène *as.* (M. acétylène, propine) [M 40; F—110; E **— 23,5** (?)]. — Isobutane (tri. M. méthane) [M 58;

δ 6029; **F — 145**; **E — 10,2]**. — Isobutylène (β. M. propène) **[M 56; E — 6]**. — Butane *n*. [M 58; δ 6029; F — 135∽; E 0,6]. *6306*, *1887. — Divinyle (vinyléth., érythrène; butadiène 1.3) ⎯|⎯ [M 54; δ 655; E 1]. — Pseudobutylènes : *cis* [M 56; E 1,5]; *tr.* [E 2,5]. — M. R. propane △ [M 58; E 4,5∽]. — Tétra. M. méthane (pentane 3.) [M 72; F — 20; E 9,3]. — R. butane [M 56; δ 735; E 11]. — Butine α (É. acétylène) [M 54; F — 130; E 18]. — M. allène (α β butadiène) ⎯‖⎯ [M 54; E 18?]. — Di. M. R. propane 1. 1. ✕ [M 70; E 21]. — P. éth. [M 70; δ 648; θ 191,6; F — 135∽ L; E 22,5 (autre : 21,2)]. *631,1888*. — Butine β (crotonylène, di. M. acétylène) [M 54; E 27]. — P̄. acétylène [M 68; E 29].

Isopentane ⎯|⎯ [M 72; δ 63940; θ 187,8; π 32,93; F — 158,05; E 27,95]. *162, *632 3, *889, 958*; *1396, 98*; *1400*; *1617, 50, 55; *1752*, 58; *1838, *88 9*, 90 1; 1932, 2280, *2417*. — Isoprène (β M. butadiène α β) ⎯|⎯ ⎯ [M 68; δ 7008 L; F < — 128 L; E 34,1] (*). *634, 1401*, 1651, *1753*; *1889, 92 3, 1933, 2418*.

Pentane *n*. [M 72; δ 64538; θ 197,2; π 33; F — 130,8; E 36,15]. 187; **635 6*, *7; 890, *960* 1, 1092; 1397, *9*; *1402, 7*, 13; *1618, *52, 56*; *1754*; 1890, *2, 4*, *5, *7, *41*; *1934, 41*; *2419*, 21, *36, 43*, 46/7. — M. É. éth. *s.* (β pentène) [M 70; F — 147,0; E 36,4]. — É. allyle [E 37∽].

Tri. M. éth. [M 70; δ 68499; θ 208,0; F — 134,3; E 37,15] *638*/*9, 40 1; *959*; *1403, 6, 8*, 14; *1653, 57*, 65; *1755*, 9; 1891, 3 *4*, 8, *99, *901; *1935, 42*; *2281*; 2301, 76; *2420, 35, 37/8, 44*, 46 7. — P. éth. (amylène *n.*) [M 70; E 39,5]. — Di. M. isoallylène [M 68; E 40,3∽]. — M. R. butane [M 70; E 40,5]. — Spirocyclane (méth. R. butane; vinyl. R. triméth.) [(Zelinsky) E 40,7]. — Di. M. allène α α ‖⎯ (γ. M. α, β. butadiène) [M 68; F — 120∽ L; δ 7115 L.; E 40,8]. *642/3, 1404*; 1654, 66; *1756*, 1898, 1936. — R. pentadiène 1. 3. (jaune. — Thiele, 1900). [M 66; E 42∽]. — R. pentène [M 68; E 44,5] (autre : 49,6!)]. — Pentine α (P. acétylène) [M 68; E 48,5∽]. — Tri. M. É. méthane (hexane 3.) [M 86; δ 663; E 49,65]. — Pentaméth. (R. pentane) [M 70; δ 765∽; E 50 (Young : 50,5)]. — Pentine β (M. É. acétylène) ⎯⎯ [M 68; F — 101; E 55,5]. — Di. M. butane 2. 3. [M 86; δ 672; E 58]. — Tétra-M. éthane *s.* [M 86; E 58]. — Di. P̄ [M 86; δ 67948; θ 227,4; π 30,72; E 58,2].

Diallyle (hexadiène 15) [M 82; δ_4^{17} 6872 L; δ_4^0 703 L. θ 234,4; F < — 80; E 60.1 (†); 60,2 L (autre : 59,5)] [voir *App.*]. *614 6, 1093*; 1405, 10, *12, 15*; 1667; 1757, *60*; 2305, *12*. — Isohexane [M 86; δ 7011; E 62]. — Hexylène iso [M 84; θ 243,5; E 62]. — É. B̄ [M 86; δ 6766; E 62]. — M. pentane 3. [M 86; E 64,5]. — Hexène *n.* α [B. éth.] [M 84; δ 6831; F — 98,5; E 67,9].

Hexane *n*. [M 86; δ 6770; θ 234,8; π 29,76; F — 94,3; E 68.95]. *115*, 26; **647* *8, *49 51*, *52, *53 4*, *55, 56 *7; *962*, *4; *1094, 1100*; 1411, *16, 19, 24*, **26, 28*/9, 36, 55a, *1595*; *1620, 58, *68*. *99; *1761*, 64, *66* 7, 73, *77*; *1895; **1902*/3, 4 *5, *7; 2227, 82, *85* 6; 2306, **13*, **21*, **27*, *32*, **39*, *45*, 51, 93. — Hexylène *n*. [M 84; δ 700∽; E 69]. — Diallylène [M 78; E 70∽]. — Tétra M. allène [M 96; E 70]. — Diisopropényle [M 82; E 70]. — Tétra. M. éth. [δ 712; E 70.7]. — Di. M. butadiène β γ ⎯|⎯|⎯ [M 82; δ 745; E 71]. — Tri. M. allène ‖⎯ [M 82; E 72∽]. — M. R. pentane [M 84; δ 764; E 72,5]. — Hexine α (B. *n*. acétylène) [M 82; δ 736; E 73∽].

Benzène (R. hexatriène) [M 78; δ 90006; θ 288,5; π 47,89; F 5.43; E 80,2]. 116, **27*; **658* **63*, *64* 5, **66* 7, *68 9; 891, *965, *1095; *1101, 3*, 4 5; *1409, *17, 20, 25, *27, *30, *37, *38, 41, 45, 47, 55b, *60, *72; *1621, *59, 69, 71; *1700, 62, *65, *68, *74, 78 9*; *1838a, *99; **1902* 3, *8* 9, *10* *1, 12 *1, *37, 43, 79, *82; *2147; *2206, 28, *83, *86a; *2302, *7, **14*, **22*, **28*, **34*, **40*, **46*, *48, 52, 70 1, *72, 74 5; 2400, *32, *40.

R. hexane [M 84; δ 79675; θ 280; π 39,8; F 6,5; E 80,75]. 117, *28*, *670 9*, *834*, *966, *1096*; *1102*, 6; 1417a, 21, *31*, 38, 42, 55c; 1660; 1701, *69*, *75, 80*; 1903, *8, 15*/6, 16a; 2230, 84; 2308, *15, 23, 29, 35, 41, 47*, 49, 53, 63, *64* 5, 70, 73/4, *75*, 94; 2422.

R. hexadiène 1. 3. [M 80; F — 98 (*); δ 85975; E 80,4 (♠)] (voir *Add.*, *App.*) 118, *29*; *680* 7, 8; *1097, 1103*; 1417b, 22, 32; 1672, 1702, *70*; *1900, 15*, 17; 2309, *16, 24, 30, 36, 42*, 54, 73. — Dipropényle (α β. hexadiène) [M 82; E 81∽].

R. hexène [M 82; δ 8198; F — 97; E 82,75 (★)]

(*) Cette densité et cette temp. d'ébullition sont celles du produit que nous avons obtenu dans une seconde préparation (sept. 1917) et que nous avons soigneusement purifié par voie az. En 1909, nous avions mesuré : δ 6999, E 34,8 (constantes qu'on trouvera reproduites au système [634]); mais cet isoprène était sans doute moins pur. Nos chiffres actuels se rapprochent de ceux donnés, en 1914, par C. D. Harries, qui a cherché à déterminer avec précision les constantes physiques de l'hydrocarbure. Cf. *Appendice*, § V.

(†) Chiffre trouvé dans notre récente préparation (juillet 1917).

(*) Timmermans [*B. S. ch. Belg.* 25 (1911), pp. 316, 327] nous [*Thèse*, 1909, non 1910 !] attribue — 97, sans du reste spécifier qu'il s'agit de l'isomère 1. 3. Ce n'est pas à cela près ! Le 1.3 fond un peu plus bas, le 1.4 sensiblement plus haut. Il est remarquable que ces F soient si rapprochés et et inférieurs de plus de 100° à ceux, également voisins entre eux, du b. et du R. hexane. Le F de l'hexène *n*. α est — 99, donc voisin de celui du R. hexène, tandis que le F de l'hexane *n*. est — 94,3, donc très loin de celui du R. hexane, 6°5 (à côté de cette singularité, cette intéressante substance en présente bien d'autres !). Le F du toluène est — 94,5; celui du M. R. hexane : — 146. Notons que les lois du point de fusion sont peu connues.

(♠) C'est le point d'ébullition auquel nous a conduit notre dernière préparation (oct. 1917). En 1909, nous avions trouvé 80,8, mais le produit n'était pas très pur, bien qu'ayant F très net. Le nombre 80,8 figure dans la partie antérieure de cet ouvrage. — Voir *Appendice*.

(★) Wuyts [*B. Soc. chim. Belg.* 26 (1912), p. 306] donne 82,7-82,8, d'après notre *Thèse*, qui renseignait 82,75 : — Notre dernière préparation (nov. 1917) donne plutôt 82,6, mais on conservera 82,75. En 1909, nous avions $\delta^{19}/_4$ = 809.

(voir *Appendice*) 119, *30*; *689.97*; 1417c, 33, 39, 43, *46*, 55d; *1670*, 3; 1703, *71*, *76*; 1904, *10*, 16 7; 2310, *17*, *25*, *31*, *37*, *43*, 55, 58, 71. — Tétra-M. propane [M 100; E **83,5**]. — M. P. acétylène [M 82; E **83,5**]. — Hexine β (M. P. acétylène) [M 82; E **84**]. — R. hexadiène 1.4 [M 80; δ 8655; F—90∽ L.; E **85,3** L. (voir : *Add., Append.*)]. — Di. M. di. É. méthane [E **86,5**∽]. — Dipropargyle [M 78; δ 820; F—6; E **86,5**∽]. — Isoheptane (É. Ā) [M 100; δ 703; E **90,3**]. — M. É. P. méthane [M 102; E **91**]. — M. di. É. éth. [E **97,5**].

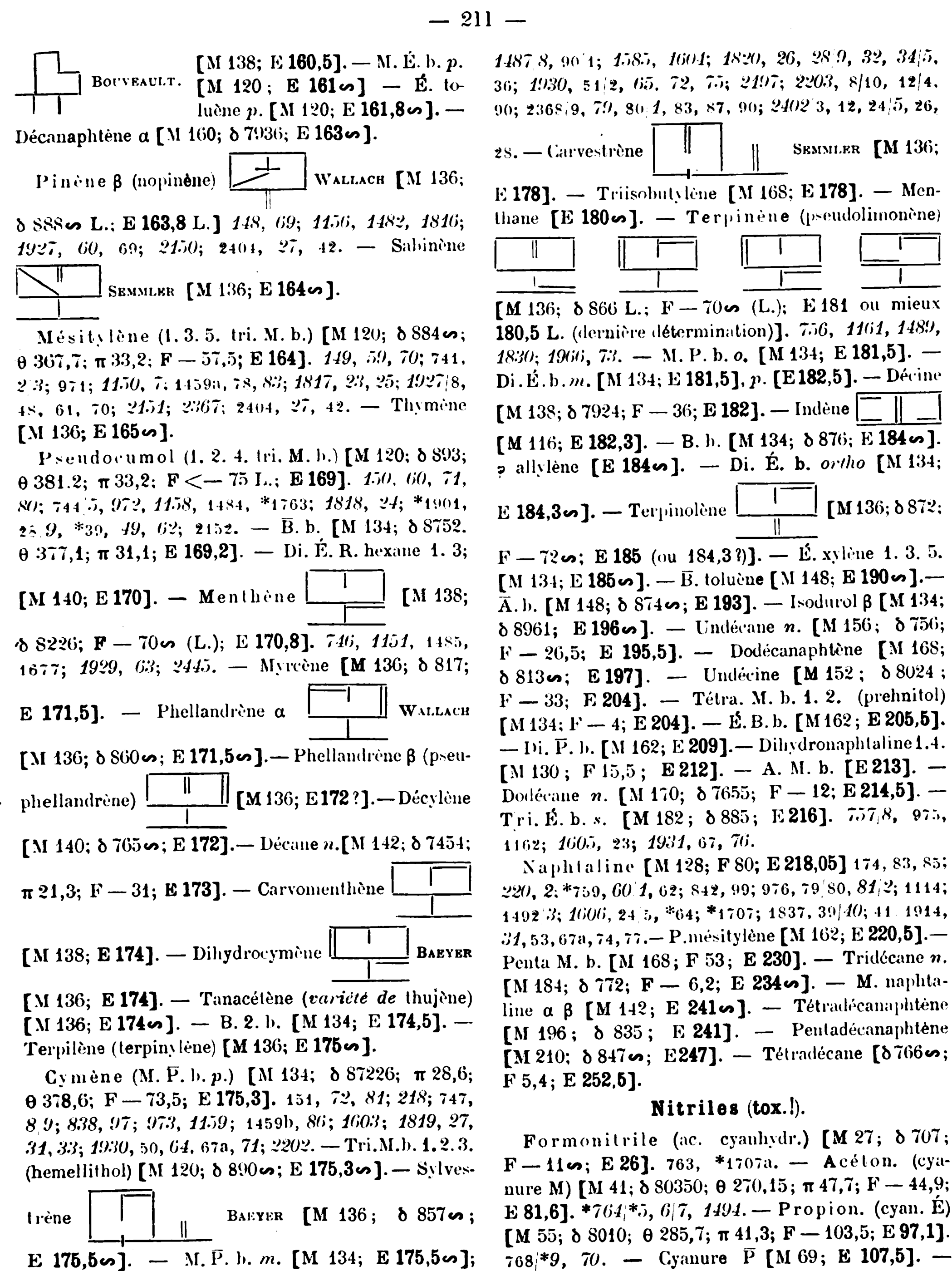
Heptane *n*. [M 100; δ 70048; θ 266,9, π 26,86; F—97,1∽; E **98,45**]. 120, *31*; *698 701*. 2; *967, *1098; 1104, 7; *1418, *23, *34, 40, 44, 48; *1661; *1772, *81*, *83*, *85 6*, *88*; *1896; *1905, *11, *18* *9, *41*, *83; *2318*. — Heptène α [M 98; E **98,5**]. — M. cyclohexane (heptanaphtène) [M 98; δ 778; F—146; E **101,8**] *703 5*; *1108*, *10*; *1449 50*, *1616*. *1784*; *1918*, 80; *2319*, 95. — Diisobutylène [M 112; δ 734; E **102,5**]. — Tétrahydrotoluène [M 96; δ 805∽; E **104**∽]. — É. P. acétylène [M 96; E **105,5**∽]. — Di. B̄ (iso-octane; 2.5. di M. hexane) [M 144; δ 71021; θ 276,8; π 24,55; F—92∽; E **108,5**]. — Heptine α (œnanthine) [M 96; E **110**∽]. — M (1) R. hexadiène 2.6 (dihydrotoluol) [M 94; δ 850; E **110**].

Toluène [M 92; δ 88448; θ 320,6; π 41,6; F—94,5; E **110,7**]. 121, **32*, 41, 53, 63; *706, *7 **40*, *11* *2, *13*/*4, 15; *892* 3, *1099; 1109, 11; *1435, 40a, 51. *52 *3, *56, *61, 69a, *73; *1564*, 77, *96*; *1622, *62; *1704, 87, 89 *90*, 91/2, 94, 97; *1912, 16a, *19 *21, 78, *81*, 84; *2148; 2205 *a, *6, 93/4; *2311, **20*, **26*, 38, 44, 50, 56, *72; *2407, *33, *40. — Di. M. hexanes : 2.4 [M 114; E **111**∽], 2.3 [E **114**∽]. — Heptine β (M. B. acétylène) [M 96; E **113**∽]. — R. heptène [M 96; E **115**?]. — R. heptane (subérane) [M 98; δ 8253; F—13; E **117,5**]. — Tétrahydroxylène *m*. [M 110; δ 814; E **119**∽]. — Di. M. R. hexanes : 1. 1. [M 112; E **120**∽]; 1.4 [δ 782∽; F—32; E **120**]; 1. 3. [δ 783∽; F <—75L; E **120,5**] *716*, *1167*, *1454/5*. — R. heptadiène [M 94; δ 893; E **120,8**]. — É. R. hexane [M 112; δ 780; E **121,5**]. — Octylène *n*. [M 112; δ 735; θ 304,8; E **123,5**]. — Conylène [M 110; E **125**∽]. — Di. M. R. hexane 1. 2. [M 112; δ 795∽; E **125,5**]. — Octane *n*. [M 114; δ 71848; θ 296.2; π 24,64; F—56,5; E **125,8**]. 122, *33*; *717, *18 9*; 1462; *1578*, *97*, 1793, *5*; *1897; *1907, *13, 22. — Di. M. diacétylène [F 64; E **129,5**]. — Éthényl. R. hexène [δ 850∽; E **131**]. — B̄. Ā. [M 128; E **132**∽]. — Octine α [M 110; F <—70; δ 765∽; E **133,5**].

É. b. [M 106; δ 88315; θ 346,4; π 38,1; F—93,9; E **136,15**]. *123*, *34*, *42*, *54*, *61*, 76; 720/1, *1a*, *2*; 895; *1457*, 63, *65*, 74; 1796, *8*; *1800*; 1920, 22 3; 2287, 2357. — Hexahydrocumène [M 126; δ 781∽; E **137**]. — R. géraniolènes α ou β [M 163,4; E **138**].

Xylène *p* [M 106; δ 880; θ 345.6; π 35,8; F 14; E **138,2**]. 124, *35*, *43*, *55*, *65*; **723* 4; *1458*, 64, *66*; *1579*; *1920a, 23 4; 2148a.

Xylène *m*. [M 106; δ 881; θ 344,4; π 35; F—54,6; E **139,0**]. 125, **36*, *44*, *56*, *66*. 77; *725 *6*. **27* *8*; 835, 95; 968; 1117; *1159, 64a, *67*; *1580*, *1674*; 1705, 99; *1801/3*, *5*, 7a; *1921, 24, 54; 2429 30. — P. R. hexane [M 116; δ 7819; E **141**]. — Tri. M. R. hexène 1. 3. 5. [M 124; E **141,2**∽]. — φ. acétylène [M 102; δ 9466; E **142**]. — Géraniolène [M 124; E **142,5**]. — Xylène *o*. [M 106; δ 894; θ 358,3; π 36,9; F—28,3; E **142,6**] *137*, *45*; **729*, *1468*; 1925, 55. — Hexahydropseudocumol [M 126; E **143**]. — Styrol (φ. éth.) [M 104; δ 935∽; E **145,7**]. *730*; *1148*, *53*; *1469*, *1581*; *1806*, *13*; 1925, 56. — Nonylène [M 126; δ 750∽; E **149**∽]. — Nonane *n*. [M 128; δ 733; F—51; E **149,5**]. — Bornylène [E **150**]. — R. octane [M 112; δ 855∽; F 14,3; E **150,2**]. — Isodécanaphtène [E **151**]. — Thujène TIEMANN SEMMLER [M 136; E **152**∽]. — P̄. b (cumol) [M 120; δ 8798; F—75; E **153**]. — Allylb. [M 118; E **155**∽]. — Pinène α WAGNER; BREDT; TIEMANN, SEMMLER. [M 136; δ 8755∽; E **155,8** L.]. *138*, *46*, *57*, *67*, *78*; *731* *2, *33 6*, 37 8; *836*, 40, *96*; *969*; *1112*, *49*, *54*; *1470*, *75*; *79*; 1582 *3*, *98*; *1663, 75; *1706; 1804, *7 8*, *10*, *14*, *21*; *1900, *38, *45*, *57*, 68; *2149*; *2201*, *7*, 88, 92; 2366, 77, 84; 2401, *8*, 11, 23, *31*, *34a, 49. — P. b. [M 120; δ 8792; F—90 L.; θ 356,6; π 32,3; E **158**]. — Fenchène WALLACH; SEMMLER, TIEMANN [M136; δ 870∽; E **158**∽]. — Camphène (isobornylène) WAGNER; BREDT; TIEMANN; SEMMLER; DODGE. [M 136; $δ^{60}$ 838; F 58∽ L. (autre : 52∽); E **158**∽L.]. 139, *79*; 739 *40*, *837*, *970*, 1113; *1471*, *76*, *80*; *1581*, 1676; *1809*, *11*, *15*, *22*; *1926*, *46*, *58*; *2289*. — É. toluènes : *o.*, *m*. [M 120; E **158,5**]. — M. É. b. *o.*, *m*. [M 120; E **158,5**]. — Isopinène [M 136; δ 881∽; E **159**∽]. — Di. Ā (isodécane) [M 142; δ 743 L.; θ 330,4; F—52,5; E **160,25**] 140, *47*, *58*, *68*; *1155*; *1477*, *81*; *1812*; *1926*. 47, 59. — Nonine [M 124; δ 779; F—65; E **160**]. — Camphane BREDT, PERKIN, jr.;



BOUVEAULT. [M 138; E **160,5**]. — M. É. b. *p.* [M 120; E **161∽**] — É. toluène *p.* [M 120; E **161,8∽**]. — Décanaphtène α [M 160; δ 7936; E **163∽**].

Pinène β (nopinène) WALLACH [M 136; δ 888∽ L.; E **163,8** L.] *148, 69; 1156, 1482, 1816; 1927, 60,* 69; *2150;* 2404, *27,* 42. — Sabinène SEMMLER [M 136; E **164∽**].

Mésitylène (1. 3. 5. tri. M. b.) [M 120; δ 884∽; θ 367,7; π 33,2; F — 57,5; E **164**]. *149, 59, 70;* 741, *2/3;* 971; *1150, 7;* 1459a, 78, *83; 1817, 23, 25; 1927/*8, 48, 61, 70; *2151; 2367;* 2404, *27,* 42. — Thymène [M 136; E **165∽**].

Pseudocumol (1. 2. 4. tri. M. b.) [M 120; δ 893; θ 381,2; π 33,2; F <— 75 L.; E **169**]. *150, 60, 71, 80;* 744/5, *972, 1158,* 1484, *1763; *1818, 24;* *1901, 28/9, *39, *49, 62;* 2152. — B̄. b. [M 134; δ 8752. θ 377,1; π 31,1; E **169,2**]. — Di. É. R. hexane 1. 3; [M 140; E **170**]. — Menthène [M 138; δ 8226; F — 70∽ (L.); E **170,8**]. *746, 1151,* 1485, 1677; *1929, 63; 2445.* — Myrcène [M 136; δ 817; E **171,5**]. — Phellandrène α WALLACH [M 136; δ 860∽; E **171,5∽**]. — Phellandrène β (pseuphellandrène) [M 136; E **172**?]. — Décylène [M 140; δ 765∽; E **172**]. — Décane *n.* [M 142; δ 7454; π 21,3; F — 31; E **173**]. — Carvomenthène [M 138; E **174**]. — Dihydrocymène BAEYER [M 136; E **174**]. — Tanacétène (*variété de* thujène) [M 136; E **174∽**]. — B. 2. b. [M 134; E **174,5**]. — Terpilène (terpinylène) [M 136; E **175∽**].

Cymène (M. P̄. b. *p.*) [M 134; δ 87226; π 28,6; θ 378,6; F — 73,5; E **175,3**]. 151, *72, 81; 218;* 747, *8/9; 838, 97; 973, 1159;* 1459b, *86; 1603; 1819,* 27, *31, 33; 1930,* 50, *64,* 67a, *71; 2202.* — Tri. M. b. 1. 2. 3. (hemellithol) [M 120; δ 890∽; E **175,3∽**]. — Sylvestrène BAEYER [M 136; δ 857∽; E **175,5∽**]. — M. P̄. b. *m.* [M 134; E **175,5∽**]; *p.* [E **177,3**].

Carvène (limonène, dipentène) [M 136; δ 8585; F — 76,7; E **177,8**]. 152, *61, 73, 82,* 84; *219, 21;* 750, *51/3,* 54/5; *839, 41, 98; 974, 7/8; 1152, 60; 1487/8,* 90/1; *1585, 1604; 1820, 26, 28/9, 32, 34/5,* 36; *1930,* 51/2, *65, 72, 75; 2197; 2203,* 8/10, 12/4, 90; 2368/9, *79,* 80/*1,* 83, 87, 90; *2402/3,* 12, 24/5, 26, 28. — Carvestrène SEMMLER [M 136; E **178**]. — Triisobutylène [M 168; E **178**]. — Menthane [E **180∽**]. — Terpinène (pseudolimonène) [M 136; δ 866 L.; F — 70∽ (L.); E 181 ou mieux **180,5** L. (dernière détermination)]. *756, 1161, 1489, 1830; 1966, 73.* — M. P. b. *o.* [M 134; E **181,5**]. — Di. É. b. *m.* [M 134; E **181,5**], *p.* [E **182,5**]. — Décine [M 138; δ 7924; F — 36; E **182**]. — Indène [M 116; E **182,3**]. — B. b. [M 134; δ 876; E **184∽**]. ? allylène [E **184∽**]. — Di. É. b. *ortho* [M 134; E **184,3∽**]. — Terpinolène [M 136; δ 872; F — 72∽; E **185** (ou 184,3?)]. — É. xylène 1. 3. 5. [M 134; E **185∽**]. — B̄. toluène [M 148; E **190∽**]. — Ā. b. [M 148; δ 874∽; E **193**]. — Isodurol β [M 134; δ 8961; E **196∽**]. — Undécane *n.* [M 156; δ 756; F — 26,5; E **195,5**]. — Dodécanaphtène [M 168; δ 813∽; E **197**]. — Undécine [M 152; δ 8024; F — 33; E **204**]. — Tétra. M. b. 1. 2. (prehnitol) [M 134; F — 4; E **204**]. — É. B. b. [M 162; E **205,5**]. — Di. P̄. b. [M 162; E **209**]. — Dihydronaphtaline 1. 4. [M 130; F 15,5; E **212**]. — A. M. b. [E **213**]. — Dodécane *n.* [M 170; δ 7655; F — 12; E **214,5**]. — Tri. É. b. *s.* [M 182; δ 885; E **216**]. *757/8,* 975, 1162; *1605,* 23; *1931,* 67, *76.*

Naphtaline [M 128; F 80; E **218,05**] 174, 83, 85; *220, 2;* *759, *60/1,* 62; 842, 99; 976, 79/80, *81/2;* 1114; 1492/*3; 1606,* 24/5, *64; *1707; 1837, 39/*40;* 41, 1914, *31,* 53, 67a, 74, 77. — P. mésitylène [M 162; E **220,5**]. — Penta M. b. [M 168; F 53; E **230**]. — Tridécane *n.* [M 184; δ 772; F — 6,2; E **234∽**]. — M. naphtaline α β [M 142; E **241∽**]. — Tétradécanaphtène [M 196; δ 835; E **241**]. — Pentadécanaphtène [M 210; δ 847∽; E **247**]. — Tétradécane [δ 766∽; F 5,4; E **252,5**].

Nitriles (tox.!).

Formonitrile (ac. cyanhydr.) [M 27; δ 707; F — **11∽**; E **26**]. 763, *1707a. — Acéton. (cyanure M) [M 41; δ 80350; θ 270,15; π 47,7; F — 44,9; E **81,6**]. **764/*5, 6/7, 1494.* — Propion. (cyan. É) [M 55; δ 8010; θ 285,7; π 41,3; F — 103,5; E **97,1**]. 768/**9, 70.* — Cyanure P̄ [M 69; E **107,5**]. — Butyronitrile *n.* [cyan. P] [θ 309,1; π 37,4; F — 112,6; E **118,5**]. 771/*2.* — Nitrile croton (cy. all.) [M 67; δ 8491; E **118,5**]. — Cyan. B̄ [M 83; E **129∽**]. — Valéron. [M 83; δ 816; E **141,5**]. — Capron. iso [E **155**]. — Benzonitrile [M 103; δ 1,02278; θ 426,2; π 41.6; F — 13,1; E **191,3**]. *773/4, 1495.* —

Nitrile malon. [F 29,5; E **218,5**]. — Cyanure benzyle [M 117; δ 1,032; F — 24,6; E **232**]. 775.

Organométalliques.

M. phosphine [M 48; E — **14∽**]. — Di M. ph. [M 62; E **25**]. — É. ph. [M 62; E 25]. — Si-tétra. M [M 88,5; δ 1; E **30,5**]. — Di M. arsine [E **36,5**]. — Tri. M. phosphine [M 76; E **41∽**]. — Zn-M [M 95,5; δ 1,4; F — 40∽; E **46∽**]. — Sn-tétra M [M 178,5; δ 1,314; E **78∽**]. — Sb-tri. M [M 165; E **80,6**]. — Di.É. phosphine [M 90; E **85**]. — Bore-tri. É [M 98; δ 714∽; E **95**]. — Sb-penta M [M 195,4; E **98**]. — Bi-tri. M [M 253; E **110∽**]. — Pb-tétra M [M 267; δ 2,031; E **110**]. — Zn-É [M 123,5; δ 1,182; F — 28∽; E **118∽**]. — Tri É. phosphine [M 118; δ 812; E **128,3**]. Al-M [M 72,5; E **130**]. — As-tri É [M 162; δ 1,165∽; E **140∽**]. — Sn-di. M. di É [δ 1,26; E **145**]. — Pb-tétra É [M 323; δ 1,62; E **152∽**]. — Si-tétra. É [M 144,6; δ 8341; E **153?**]. — Sb-tri. É [M 206; δ 1,324; E **159∽**]. — Hg-É [M 258,4; δ 2,44; E **159**]. — Ge-M [E **160**]. — φ. phosphine [M 110; δ 1; E **160,5**]. — Sn-M. tri. É [E **162,5**]. — Di M. arsine (cacodyle) [E **170**]. — Sn-tétra. É [M 234,7; E **181∽**]. — Be-É [E **187∽**]. — Hg-P [E **190**]. — Al-É [E **194**].

Oxydes (et Acétals).

Ox. M [M 46; θ 127,1; π 53; E — **23,65**] *2005, *42. — Ox. M, É [M 60; δ 7252; θ 167,6; π 42,26 (ou 46,26?); E **10,8**]. — Ox. éth. [M 44; δ 8966; E **12,5**]. — Ox. M, P̄ [M 74; E **29**]. — Furane [M 68; δ 9644; F — 80; E **31,7**].

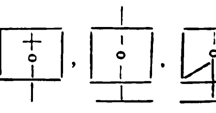
Ox. É [M 74; δ 73627; θ 193,8; π 35,60; F — 123,3; E **34,6**]. 186, 88a, *91, *94; *223, *7, *8; *776, *82; 983, *85; *1115, *1496, *1502; *1627, *78*, *80; **1708*; *1842*|3, *44; 1932, *33*|5, 36, *37 *40, 85, *90a; *2055|*7, *2153, *2359, *2388a; *2443 4*, 6. — Ox. propylène ord. [M 58; δ 859; E **35**]. — Ox. vinyle, É [E **35,5**]. — Ox. M, P [M 74; δ 7471; E **38,9**] 777, 1116, 1497, 1500, *1681*, 1709, *1845*, 1985 6. — Ox. vinyle \\V̂// [M 70; E **39∽**].

Méthylal [M 76; δ 88548; F — 104,8; E **42,25**] 187; *778*, 83; 984, 1117, 1498|*9*, *1501*; 1679, *82*; 1710, 1846|7; *1941*,*2*, 86; *2291*; *2303*, 76; *2416*, *38*, 47|*9*. — Ox. propylène *n*. [M 58; E **50**]. — Ox. isobutylène [M 72; δ 8311; E **51,5**]. — Ox. É, P̄ [M 88; E **52,5**]. — Ox. di. M. éth. *s*. [M 72; δ 8344; E **56,5**]. — Ox. M, B̄ [M 88; E **58**]. — Ox. M, propargyle [E **61,5**]. — Ox. É, all. [M 86; θ 245; E **62,5**]. — Éthylidène-di-M. éther (di. M. acétal) [M 90; δ 8787; E **64**]. — Ox. É, P [M 88; δ 7545; θ 233,4; F < — 79 L.; E **63,6**]. 188; *779*, *84*; *1118*. — M. furane 2 [M 82; E **65**]. — Ox. tétraméth. [E **67**]. — Ox. P̄ [M 102; E **68,5**]. — Ox. M, B [M 88; δ 7635; E **70,5**]. — Formal di. É [M 104; E **74**]. — Ox. tri. M. éth. [E **75,5**]. — Ox. P, P̄ [M 102; E **76,7**]. — Glycolformal [E **78,5**]. — Ox. É, propargyle [E **80∽**]. — Oxyde de pentaméthylène [δ 88; E **81,5∽**]. — Ox. P̄. éth. [E **82**]. — Ox. éth., éthylidène [δ 1,002; E **82,3** (?)]. — Ox. M, A. 3. [M 102; E **86∽**]. — Propylidène-di. M. éther [δ 8657; E **87**]. — Ox. P̄, B̄ [M 116; E **90**]. — Ox. P [M 102; δ 769; E **90,5**]. — Ox. M, Ā [M 102; δ 775; E **90,9**]. — Ox. É, B [M 102; δ 770; E **91,4**]. — Ox. É, isocrotyle [E **93∽**]. — Ox. éthylidène, propylène [E **93**]. — Ox. R. pentène [E **102**]. — Dioxyéth. ∘<⊂⊃>∘ [M 88; δ 1,0482; E **102**]. — Éthylidène-M. P. éther [M 118; E **104**]. — Ox. P, B̄ [M 116; δ 775∽; E **104∽**].

Acétal [éthylidène (ou α α dioxyéthane) — di. É. éther] [M 118; δ 850∽; θ 254,4; F < — 79 L.; E **104,5**] 189; 786, *89*, *91*; 1119|20, *21*; 1503|4, 5; *1626*, 83; *1711*; 1848, *49*|*50*; 1943|*4*. — Ox. É, Ā [M 116; δ 779; E **112**]. — Ox. P, B [M 116; δ 780; E **117**]. — Formal di. P̄ (méth.-di. P̄. éther) [M 132; E **118,5∽** (autre : 129∽)]. — Ox. tétra. M. tétraméth. [E **121**]. — Ox. B̄ [M 130; E **122**] 793. — Propylal di. É (propylidène-di. É. éther) [M 132; δ 8825; E **123,5**]. — Di. É. éther de l'éth.-glycol [M 118. δ 7993; E **123,5**] *1713. — Ox. P̄, Ā [M 130; δ 783∽; E **124**]. — Éthylidène-É, P. éther [M 132; E **125**]. — Éthylal M, B̄ (éthylidène-M, B̄. éther) [M 132; E **126**]. — Ox. B̄, B [M 130; E **132**]. — Isobutylal di. É [M 146; E **135∽**]. — Formal di. P (méth.-di. P. éther) [M 132; E **137∽**] *1715. — Di. É. éther du triméth.-glycol [E **140,7**]. — Ox. B [M 130; δ 7865; E **141**]. — Éthylidène-di P. éther (éthylal di. P) [M 146; E **146**]. — Ox. M, heptyle *n*. [M 130; δ 7953; E **149,8**].

Anisol (ox. M, φ) [M 108; δ 1,01237; π 41,25; θ 368,5; F — 37,2; E **153,85**] 190, 2, 5; *794*. 986, *1122*; 1506|10, 12, *86*|*7*, 99; *1851*|*3*; *1945*|*6*, 7; *2207*, 2377; 2401, *31*. — Ox. B, Ā [M 144; δ 795; E **160**]. — Formal (méthylal) di. B̄ (méth.-di. B̄. éther) [M 160; E **164,3∽**] *1716. — Éthylidène-M, Ā. éther [M 146; E **166**]. — Propylidène-di. P. éther [M 160; δ 8495; E **166,2**]. — Ox. É. heptyle *n*. [M 146; δ 7949; E **166,6**]. — Amylidène-di. É. éther [M 160; E **168,2**]. — Éthylidène-di. B̄. éther [M 174; E **169∽**]. — P̄. acétal [M 160; E **169∽**]. — Ox. M, benzyle [M 122; δ 943; E **170,5**]. Éther M. crésol *o*. [M 122; δ 9957; E **171,3∽**].

Phénétol (ox. É, φ) [M 122; δ 983∽; F — 33,5∽; E **171,5**]. 193, 96; 224; 795, *98*|9; 987, *1123*; 1511, 3|4; 1854, *5*|*6*, 7|9; 1948|*9*, 50, *87*; *2445*. — Ox. Ā [M 158; δ 7994; E **172,7**] 796; 1951, *87*. — Ox. M, octyle [M 146; δ 8014; E **173**]. — Éther M. crésol *p*. [M 122; δ 9868; E **175,3**] 1988.

Cinéol (eucalyptol)  Beilstein [M 154; F 1,5; δ^{20} : 927; E **176,3**] *197*, 225, 797, *800*, 900, *1165*, *1515*|6, *1860*|*2*; 1952, 88, 90; 2204. — Éther M. crésol *m*. [M 122; δ 9891; E **177,2**]. — Ox. diallyle

[E 180]. — Éther E. crésol *o.* [M 136; E 180,5]. — Pinol —[structure diagram] [M 154; E 183,8]. — Ox. É, benzyle [M 136; E 185∽]. — Éther É. crésol *o.* [E 185∽]. — Ox. É, octyle [M 160; δ 8008; E 189,2]. — M. coumarone 1. ou 6. [E 190]. — Ox. P, φ [M 136; δ 964; E 191,5]. — Éther É. crésol *m.* [M 136; E 192∽].

Ox. M, isobornyle (voir *Appendice*) [M 168; δ 941; E 192,2] 226, *801*, 988, *1124*, *1864*/5. — Ox. M, bornyle [M 168; E 195∽]. — Ox. linalool [M 170; E 197,5]. — Ox. B̄, φ [M 150; δ 940∽; E 198]. — Benzylidène-di. M. éther [M 152; E 198,5]. Éther M. géraniol [E 200∽]. — Ox. É, isobornyle [M 182; δ 922; E 203,5] *198*, *802*. — Vératrol [M 134; F 15; E 205,5]. — Ox. É, bornyle [M 182; E 205,5∽].

Méthylal Ā (formal di. Ā; méth.-di. Ā. éther) [M 188; E 207,5] *803*; *989*, 91; *1628*, *1717; 1866, 7, 8; *2296*. — Glycérinéther [E 209]. — Ox. B, φ [M 150; δ 950; E 210,3]. — Éthylal di. Ā (éthylidène di-. Ā. éther) [E 210,8]. — Ox. B̄, benzyle [M 166; E 212]. — Éther M, É. de pyrocatéchine [M 152; E 213,0]. — Éther di. M. résorcine [M 138; δ 1,08; E 214,5]. — Éther M, É. résorcine [M 152; E 216]. — Éther M. terpinéol [voir *Append.*] [M 168; F — 66∽; δ 9153; E 216]. 229, 804, 990, 1125/6, 1517, *1629*, *1869*/*70*, 1953. — M. chavicol [estragol, isoanéthol, *p.* all. φ M. éther] [M 148; δ 995; E 216]. — Éther M. thymol [M 164; δ 953; E 216,5]. — Ox. φ, vinyle [δ 9812; E 217?]. — Tétra M. furane [E 220]. — Di. É. éther du benzylidène [E 222]. — Éther É. thymol [M 178; δ 9334; E 227]. — Safrol [structure diagram: C^3H^5, O, O] (éther 3.4. allylméth. pyrocatéchine 1) (tox.!) [M 162; F 8; 10; δ 1,1141; E 232]. 805, 992, *1630*, *1871*/2, 1989. — Anéthol (*p.* propényl. φ. M. éther) [M 148; F 22,0; E 233,8] 1989. — Éther tri. M. pyrogallol [F 47; E 235∽]. — Éther di. É. résorcine [M 166; E 235]. — Isosafrol (3.4. dioxyméth. propénylphénol) [structure diagram: C^3H^5, O, O] [M 162; E 247∽]. — Ox. φ [M 170; F 28; E 257] 199.

Oxyphénols.

Éther mono É. du triméth.-glycol [E 160,5]. — Gayacol [M 124; δ 1,1534; F 31,5; E 205,1]. 230; 806/7, 8; 1127/8, 1518, 1631, 1873/8. — Guéthol (éther mono É. pyrocatéchine) [F 28; E 216]. 809, 1632/3, 1879/*80*. — Créosol (éther mono M. pyrocatéchine) [M 138; δ 1,1112; F 5,5; E 221,5] 1518a. — Éther mono M. hydroquinone [M 138; F 53; E 243∽]; id. résorcine [M 138; F — 17,5; E 243,5].

Phénols.

Phénol [M 94; $δ^{15}$: 1,066; θ 419,2; F 42,5; E 181,5]. 200/1. 31, 33; 843/4; 1519/21, *22*/7, 28, *29*/*32*, 33/4, *35*; *1718; 1954/6, *57*/*8*, 59, *60*/1, *62*/*6*, 67/a, 90; 2060, *61*/*6*, 67/8, 88/*9*, **95*, 96/7; *2119/20, *21*/2, 23/4, 35/6, 56, *57*/*9*, 59a, *60*/*1*, 61a, *62*/4, 65/6; *2388b, 89, *99; *2427*/8.

Orthocrésol [M 108; $δ^{15}$ 1,0511; θ 432; π 45; F 31; E 190,8]. 202, 32, *34*/5; 1536/8, *39*/*42*, 43/6; 1968/70, *71*/*3*, 74; 2069, *70*/*3*, 74, *90*, 98/*9*; *2100*, *25*/*6*, 27, 37, 66a, *67* a, *68*/*71*, 72, *73*, 75/6.

Paracrésol [M 108; $δ^{15}$ 1,039; F 35,5; θ 426; E 201,8]. 203, 37; 845; 1547/8, *49*, 50/1, *52*/*4*; 1634; *1975*/*6*, 7; 2075/6, 77/81; 2101/2, *3*/*6*, *28*/*31*, 32, 77, *78*/*81*, 82, *83*/4, 85/7.

Métacrésol [M 108; $δ^{15}$ 1,039; θ 427,0; F 3,5; E 202,8∽]. 236, 1555/*6*; *2082*/*3*; *2133*/*4*, *88*/*90*. — É. ph. *o.* [M 122; δ 1,037; E 210∽]. — P̄. ph. *o.* [δ 1,0125; F 15,5; E 213,7]. — É. ph. *m.* [δ 1,025; F — 4∽; E 214]. — É. ph. *p.* [F 46; E 218,7]. — Mésitol [F 68,5; E 219,5]. — P. ph. *o.* [M 136; δ 1,015; E 225]. — P. ph. *m.* [F 26; E 228]. — P̄. ph. *p.* [F 61; E 228,7∽]. — P. ph *p.* [δ 1,009; E 231,5]. — Thymol [M 150; δ 994; F 49,7; θ 425,1; E 233∽]. *1684, *2084/*a. — Pseudo-cuménol [1. 4. M. métho. É ph. (3)] [F 71,5; E 233∽]. — B̄. ph. *p.* [F 98,5; E 237]. — Chavicol (all. ph. 1. 4.) [M 134; E 237]. — Carvacrol (1. 4. M. métho. É. ph. (2)) [M 150; $δ^{15}$: 983; F 0,5; E 237,7]. — Pyrocatéchine [M 110; E 243]. — Ā. phénol [M 164; E 250∽].

Substances diverses.

Bo F^3 [E — 127]. — Si H^4 (« gazeux ») [E — 114]. Si F^4 [θ — 1,5; π 50,0; F — 97 (?); E — 107]. — N^2O [M 44; θ 38,8; π 77,5; F — 102,3; E — 89]. **2001a*, **2003*. — PhH^3 [E — 85]. — CO^2 [M 44; θ 31,55; π 72,9; F — 57; E — 79,1]. *1557, *1685, *1991/*2, *1998/*9, **2000*/*1, **2001a*. — H^2S [M 34; θ 100; π 90; F — 86; E — 63,5]. *1719, *2007/*8. — As H^3 [E — 54,8]. — F. sulfuryle [E — 52]. — Se H^2 [F — 64; E — 41,5]. — Cl [P-A 35,5; θ 146,0; π 93,5; F — 102; E — 37,6]. — NH^3 [M 17; θ 132,3; π 109,6; F — 75,5; E — 33,5] *1720, *2085/7. — F. thionyle [E — 32]. — CN [θ 128,1; π 59,6; F — 34,4∽; E — 20,7]. — Sb F^3 [E — 17,5∽]. — CF^4 [E — 15]. — SO^2 [M 64; θ 157,2; π 78,0; F — 72,7; E — 10]. *1998; **2004*, *5/*6. — Si H^4 (« liquide ») [E — 7]. Br. nitrosyle [E — 2]. — Te H^2 [F — 40; E 0]. — $COCl^2$ [M 99; δ 1,432; F ? ; E 8]. — COS [θ 105,0; E 8,2]. — CNCl (« liquide ») [M 61,5; F — 5; E 15,5]. — Bo Cl^3 [E 18,2].

M. azide [E 20,5]. — Si HCl^3 [E 34]. — Ni $(CO)^4$ [E 43]. — Di. M. chloram. [E 46]. — Si Cl^4 [E 57,6]. — É. hydroxylam. [M 61; E 58]. — Séléniure M [E 58,2]. — Thionyl. M. am. [E 58,5]. — Br [P-A 80; θ 302,2; F — 7,3; E 58,75]. *1994. — Dichloro. M. am. [E 59,5]. — M. carbylam. [tox.!!] [M 41; F — 45; E 59,6]. — CNBr [F 52; E 61,3]. — As F^3 [F — 8,5; E 63]. — COClBr [M 143,5; F 52; ? E 64,5]. — Chl. sulfuryle $SO^2 Cl^2$ [M 134,8; E 70]. — Thiophos-

gène $SCCl^2$ [M 115; E **73,5**]. — Trichl. Ph [M 137,2; θ 285,5; F — 90,0 ou — 110,8 ?; E **76,2**]. — É. carbylam. (tox.!!) [M 55; F < — 66; E **78,1**]. — Chl. thionyle $SOCl^2$ [M 118,8; E **78,8**]. — M. pyrroline [M 83; E **79,5**]. — $SiCl^3Br$ [F — 114; E **80**]. — J. phosphonium [E **80**∽]. — Tellurure M [E **82**]. — Formaldoxime [M 45; E **84**]. — $GeCl^4$ [E **86**]. — P̄. carbylam. [M 69; δ 76; E **87**∽]. — Pyrrolidine [M 71; δ 879; E **88**]. — É. dichloram. [E **88,5**]. — Dichloracétald. [E **89**]. — Pyrroline [M 69; E **90,5**]. — $BoBr^3$ [F — 44; E **90,5**]. — Di. É. chloram. [E **91**]. — Ac. thioacét. [M 76; F 45,5; E **93,5**]. — Thioacét. M [E **95,5**]. — M. pyrrolidine 2 [M 85; E **96,8**∽]. — PhF^5 [M 126; F — 83; E **97**]. — Furfuréth. [E **99**]. — Di. M. pyrrolidine 1. 2. [M 99; δ 8089; E **99,5**]. — Peroxyde Os [E **100**∽]. — Chl. cacodyle [E **100**]. — Eau [M 18; θ 365,0; π 200,5; F 0; E **100**]. *104, *5/*7, *8, *9; *523, **24*/*8, *29*/*30*, **31*, 32/*3. 34/*5, 36/8, *39; *874/*5, 6/7; *947a, **48*, *49/*50; *1059/**60*, 61/5, *66; *1258/*63, 64, *65/*6; 1608/*9, *35, 87/8, *89/**90*, 91/3, *94/*700, 1701/3, *4/*7, *7a, 8/**9*, 10/*1*, **12*/*3*, *14/*6, 17, *18/*23, **26*, *7/*8; **2034*/**41*; *2194; *2205a, *11a, 22/3, 39, **40*/*5, 46/8, *49, 50/72, *95*; *2304*, 5/6, *7, 8/10, *11/*2*, **13*/**4*, *15*/*9*, **20*/**2*, *23*/*5*, **26*/*7*, *28, *29*/*3*, **34*, *35*/*7*, 38, **39*/**40*. *41*/*5*, **46*/*7*, *48, 49/58, *59, 60/1, *62, *88/*9, *88a, *88b, 96; *2432/*4a, *39. — Cl J [M 162,5; E **101,3**]. — $SiCl^2Br^2$ [M 259; E **104**]. Pipéridine (tox.!) [M 85; δ 881; π 45,9; F — 17; E **105,7**] 1978. — M. — [M 99; E **107**∽]. — $POCl^2$ [M 82,5; F 2; E **107,2**]. — Séléniure É [E **108**]. — $SiHBr^3$ [M 269; E **109,5**]. — $SiCl^3J$ [M 261,5; E **113,5**]. — Tétrachl. Sn [M 260,3; θ 318,7; π 36,95; δ 2,27825; F — 33; E **113,85** L.: (Thorpe : 113,9)] 1600, 1881; *1979, 80/*1*, 95. — Acétonedi-É. acétal [E **114**]. — Acétaldoxime [M 59; E **114,5**].

Pyridine [M 79; δ 1,00302; θ 344,2; F — 42,0; E **115,5**]. *810/*2, 3; 993, 1130, *1558/*61, 1601, **1726*; *1882, 3/4; *1982/*3, 84, *90a, 95; **2043*, **6*, **9*. — Cyanocarb. É [E **115,5**]. — Alcoolate chloral [M 193,4; F 56,5; E **116**]. — $CrOCl$ [E **116**]. — Di. M. pyrrolidine 2. 4. [M 99; E **116,5**]. — Thioacét. É [E **116,6**]. — Thiazol [M 85; $δ^{17}$: 1,1998; E **116,8**]. — Pyrazine [M 80; F 47; E **117,5**]. — Acroléinacétal [E **123,4**]. — $PhSCl$ [F — 35; E **125**]. — $VaOCl^2$ [E **127**∽]. — $SiClBr^3$ [M 303,5; F — 39; E **127**]. — M. É. pipéridine [M 127; E **128**∽]. — M. hydropyridine [E **129**]. — $AsCl^3$ [F — 18; E **130**]. — Pyrrol [M 67; δ 987∽; E **130,5**]. *1131*, 602. — — M. pyridine 2 (α picoline) [M 93; δ 965∽; E **130,5**∽]. **2044*, **47*, *50*. — É. pyrrol [M 95; E **131**]. — Bichl. M. arsine [E **133**]. — M. pyrazine 2. [M 94; δ 1,044; E **135**]. — Acétoxime [M 73; F 60∽; E **135,8**∽]. *1686*. — Thioacét. P [E **136**]. — $TiCl^4$ [F — 25; E **136**]. — Ā. carbylam. [M 97; E **137**]. — Tellur. É [E **137,5**]. — $SiOCl^2$ [M 115; E **137,5**∽]. — S^2Cl^2 [M 135; F — 80; E **138**]. — Anh. acét. [M 102; δ 1,097; E **139**∽]. — Di. M. pipéridines : 2. 5 [M 113; E **139**]; 2. 4 [δ 8615; E **141**]. — Diazoacét. É [E **141**]. — Di. M. pipéridine 2. 6 (lupétidine) [M 113; δ 849; E **142**]. — Di. M. pyridine 2. 6 [M 107; δ 942; E **142,5**]. — M. pyridines : 4 (γ picoline) [M 93; δ 9742; E **143,1**]; 3 (β picoline) [δ 9726; E **143,4**]. — Pyrazoline [M 70; E **144**]. — Furylam. [E **145**]. — Pentaméth.-hydrazine [E **145,5**]. — $SiCl^6$ [M 241; F — 1; E **146**]. — Perchlormercaptan [E **147**∽]. — Pipérylhydrazine [E **147,5**].

É. hydropyridine [E **148**]. — M. pyrazol 3 [M 82; E **148**]. — É. pyridine 2 [M 107; E **148,65**]. — Chlorpyridine 3 [E **148,8**]. — Di. M. nitrosam. [E **149**∽]. — Tétra. M. pipéridine [E **151**]. — Di. M. thiazol 2. 5 [M 113; E **151,7**]. — M. É. cétoxime [E **152,5**]. — É pipéridine 3 [M 113; δ 8658; E **152,6**]. — $SiBr^4$ [M 348; F — 12,5∽; E **153**]. — Sélénoxène [E **154**]. — $VaCl^4$ [E **154**]. — Di. M. pyrazine 2. 5 [M 108; δ 1,008; F 15; E **155**]. — SbF^5 [M 215; E **155**] **2191*/*2. — Lutidine α [E **155,5**]. — É. thiocarb. É [E **156**]. — Di. M. pyridine 2. 4 [M 107; δ 949; E **159**]. — P̄. pipéridine [M 127; δ 8668; E **159,5**]. — Thiocarb. É [δ 1,033; E **161,5**]. — Tropidine [E **162**]. — Hexahydrocollidine [E **162,3**]. — Carbanile [E **163**]. — É pyridine 3 (β lutidine) [M 107; δ 958; E **163,8**]. — Di M. pyridine 3. 4. (lutidine) [M 107; E **164**]. — Coniine d [F — 2,5; δ 862; E **166**∽]. — M. aminoacétal [E **167**]. — Thio- É. acétal [E **169**∽]. — Di M. aminoacétal [E **170,5**]. — Tri M. pyridine 2. 4. 6 (γ collidine) [M 121; E **170,5**] *1727. — $SiCl^2I^2$ [M 353; E **172**]. — $PhBr^3$ [M 271; E **173**]. — P. pipéridine 3 [M 127; E **174**]. — Uréthylane [E **177**]. — M. uréthane [M 75; F 57∽; E **177**]. — Collidine α [δ 93; E **178,5**]. — M. É. aminoacétal [E **179,5**]. — $SeOCl^2$ [E **179,5**]. — Acétylpyrrol [E **181,5**]. — Anhydr. isobut. [E **183**∽]. — $AlCl^3$ [E **183**]. — Dithiotrioxyméth. [E **183**∽]. — Sélénoph. [E **183,6**]. — Dithioacétone [E **184**]. — Iode [P-A 127; θ 512,0; δ 4,95; E **185,3**] *1994. — Disélén. É [E **186**]. — Di. É. cyanamide [E **186**]. — Pyrazol [M 68; F 70; E **187**]. — Nitrodi. M. am. [E **187**]. — Tétra. M. pyrazine [M 136; E **189**]. — Anhydr. but. [E **192**]. — $SiBr^3I$ [M 395; E **192**]. — Acétylphénol [E **193**]. — $PhOBr$ [M 127; E **193**]. — M. P. aminoacétal [E **194**]. — Di É. aminoacétal [E **194,5**]. — É. M. nitram. [E **195,6**]. — Ald. salicyl. [M 122; δ 1,165∽; F — 10 (— 20)?; E **196,7**]. — Tellurure Ā [E **198**]. — Thiophénald. [E **198**]. — É. formamide [E **199**∽]. — Thionylamidob. (jaune : — N = S = O [E **200**]. — Éthénylamido-phénol [δ 1,136; E **201**]. — Ā. hydropyridine [E **202**]. — $SnBr^4$ [E **202**∽]. — Aminopyridine 2 [F 56; E **204**]. — M. pyrazol 5 [M 82; E **205**∽]. — É. acétamide [E **205**]. — Triazol 1. 2. 3 [F 23; E **206**∽]. — M. pyrazol 4 [M 82; E **206**]. — Osotriazol [E **206**∽]. — Décahydroquinoléine [F 48,3; E **206**]. — Pyridazine [M 80; F — 8;

E 206,5]. — Chlor. di M. aniline *o*. [E 206,5]. — Nitro di. É. am. [E 206,5]. — Chloraniline *o*. [δ 1,2338; E 207]. — R. hexanonoxime [E 208∽]. — Pentachlorpyrrol [E 209]. — Camphidine [E 209,5]. — Bo I^3 [F 43; E 210]. — Dibromthiophène [E 210,8]. — 4. aminoxylol 1. 3 [M 121,1, E 212]. — Propionamide [M 73; F 77; E 213]. — Sous-chl. Si [E 213∽]. — Acétothiénone 2 [E 213,5]. — Di. É. cétine [E 216∽]. — Butyramide [M 87; E 216]. — Thiopyrocatéchine [δ 1,2373; F 5,5; E 217]. — Pyridinecarb. É [E 218]. — Anisidine *o*. [F 5; E 218]. — Ald. *p*. bromosalicylique [E 218∽]. — M. pyrrylcétone [F 90; E 220]. — Si H I^3 [E 220∽]. — 5. aminoxylol 1. 3. [E 220,5]. — Di M. pipéridine 2. 3. [M 113; E 221]. — As Br^3 [F 31; E 221]. — Formylpipéridine [E 222]. — Acétamide [M 59; F 82; E 222]. — Di. P. aminoacétal [E 223]. — Sb Cl^3 [E 223∽]. — Quinoxaline [F 27; E 225∽]. — Brom. Sn [E 225]. — Acétylpipéridine [E 226,5]. — Phénétidine *o*. [M 137; E 229]. — Ti Br^4 [E 230]. — Chlordi. M. aniline *p*. F—35 5; E 230,5]. — Méth.-bis-pipéridine [E 230,5]. R. heptanone-oxime [E 231]. — Chlordi. M. aniline *m*. [E 232∽]. — Chloraniline *p*. [M 127,6; E 231,5∽]. *m* [δ 1,2432; E 232∽]. — Dihydro- M. indol [E 232,3]. Tétrahydroisoquinoléine [F <— 15; E 233∽]. — Di M. sulfone [F 109; E 237]. — Quinoléine [M 129; F— 22,6; δ 1,108; θ > 520; E 238,5∽]. *2045, *48, 51. — Tétra. M. tétrahydroquinoléine [M 189; E 240]. — M. pyrrol — M. cétone [F 85,5; E 240]. — Isoquinoléine [M 129; F 24,6; E 240,3]. — M. indol *l*. (*n*—) [M 131; δ 1,0707; E 242,5]. — Benzisothiazol [E 243]. — Quinaldine [M 143; E 246∽]. — Nicotine [M 162; δ 1,025; E 241,5]. *1728. — Ta Cl^5 [E 242]. — Bromaniline *m*. ou *o*. [M 172; E 251∽]. — Indol (NH) [M 117; F 52; E 253,5]. — Pb [P-A 207; F 326,9; E 1525]. *1996 *7. — Sn [P-A 119; F 231,5; E 2275]. *1997, *2190a. — Cu [P-A 63,5; F 1082,5; E 2310]. *1996, *2190a.

Liste des constituants des systèmes étudiés.

N. B. — L'ordre est alphabétique. Les nombres désignent les températures d'ébullition.

Acétal, 104,5.
— chloré, 156,8.
Acétate benzyle, 215,6∽.
— éthyle, 77,05.
— isoamyle, 138,8.
— isobutyle, 118,0.
— méthyle, 57,0.
— phényle, 195,5.
— propyle, 101,55.
Acétone, 56,25.
— chlorée, 119.
Acétonitrile, 81,6.
Acétophénone, 202.
Acétylacét. É, 180,7.
— méthyle, 169,5.
Acétylacétone, 138.
Acide acétique, 118,5.
— acrylique, 140,5.
— benzoïque, 249,5.
— bromacétique, 208∽.
— bromhydrique, —73.
— butyrique, 163,5.
— caproïque *n*, 204,5.
— chloracét., 186,5.
— chlorhydr., —84∽.
— dichloracét., 190.
— fluorhydrique, 19,5.
— formique, 100,75.
— iodhydrique, —34.
— isobutyrique, 154,35.
— isocaproïque, 199,7.
— isovalérique, 176,5.
— nitrique, 86.
— perchlorique, 82 ou 92?
Acide propionique, 140,7.
— sulfurique (SO^3), 47.
— trichloracétique, 196.
— valérique, 187.
Alcool allylique, 96,95.
— benzylique, 205,5.
— butylique *n*, 116,9.
— butylique 2., 99,6.
— butylique 3., 82,55.
— éthylique, 78,3.
— isoamylique, 131,8.
— isobutylique, 108.
— isopropylique, 82,45.
— méthylique, 64,7.
— octylique 2, 178,7.
— propylique, 97,2.
Aldéhyde benz., 179,2.
— butylique, 74.
— crotonique α, 102,15.
— éthylique, 20,2.
Anéthol, 233,8.
Aniline, 184,35.
Anisol, 153,85.

Benzaldéhyde, 179,2.
Benzène, 80,2.
Benzoate éthyle, 213.
— isobutyle, 242,15.
— méthyle, 199,55.
— propyle, 231,2.
Benzonitrile, 191,3.
Biacétyle, 87,5.
Bibromopropène α β *cis*, 135,2.
Bibromopropène α β *trans*, 125,95.
Bibrombenzène *m*, 219∽.
Bibromure acétylène *trans*, 106,8.
Bichlorure d'acétyl., 48,35.
— d'éthylène, 83,7.
Borate éthyle, 119,5.
— méthyle, 65∽.
Bornéol, 211,8.
Bromacétate éthyl., 158,2.
Bromal, 74.
Brombenzène, 156,1.
Bromisobutyr. éthyl. α 178.
Bromoforme, 148,3.
Bromopropène β, 48,35.
— *cis* α, 57,8.
— *trans* α, 63,25.
Bromtoluène *o*, 181,75.
— *p*, 185.
Bromure d'acétylène *cis*, 112,5.
— *trans*, 106,8.
Bromure benzyle, 198,5.
— butyle 3., 73,5.
— éthyle, 38,4.
— éthylène, 131,5.
— éthylidène, 110∽.
— isoamyle, 120,2.
— isobutyle, 91,6.
— méthyle, 4,5.
— méthylène, 98,5∽.
— propyle, 71,0.
— propylène ord., 141,7.
Bromure triméthylène 167∽.
— vinyle, 15,8.
Butane, 0,6.
Butylchloral, 164.
Butyrate éthyl., 119,9.
— isoamyle, 178,6.
— méthyle, 102,75.
— propyle, 143.
Butyronitrile, 118,5.

Camphène, 158∽.
Camphre, 208,9.
Caproate éthyle, 168∽.
— méthyle, 149,6.
Carbonate éthyle, 126.
— isobutyle, 190,3.
— méthyle, 90,5.
Carvène, 177,8.
Chloracét. éthyl., 143,5.
— isoamyle, 190,5.
— méthyle, 129,5.
Chloracétol, 69,6.
Chloracétone, 119.
Chloral, 97,75.
Chlorbenzène, 131,8.
Chlorobromure éthylène *s*. 106,7.
Chlorhydrate pinène, 210∽
Chloroforme, 61,2.
Chloropicrine, 111,9.
Chlorphénol *o*, 175,5.
— *p*, 217.
Chlortoluène *o*, 159∽.

Chlortoluène *p*, 161.3.
Chlorure benzyle.179,35
— benzylidène, 205,1.
— bornyle, 210∞.
— butyle 3., 51,6.
— éthyle, 13.3.
— éthylène, 83,7.
— éthylidène, 57.5.
— isobutyle, 68.85.
— méthylène, 41,5.
— propyle, 46,6.
Cinéol, 176.3.
Citral, 226.
Collidine γ, 170,5.
Créosol, 221,5.
Crésol *m*, 202,8.
— *o*, 190,8.
— *p*, 201,8.
Cyanure benzyle, 232.
Cyclohexadiène 1. 3, 80.4.
— 1. 4, 85,3.
Cyclonexane, 80,75.
Cyclohexanol, 160,65.
Cyclohexanone, 156,7.
Cyclohexène, 82,75.
Cymène, 175,3.

Diacétyle, 87,5.
Diallyle, 60.1.
Dibrométhane 1. 1., 110∞.
— 1. 2, 131.5.
Dichloracétate éthyl.,157,3
Dichlorbromméthane,90,2
Dichloréthane 1. 2, 83.7.
Dichloréthylène *cis*, 48,35.
— *trans*, 60.25.
Dichlorhydrine α,174,5.
— β, 183.
Dichlorméthane, 41,5.
Diéthylamine, 56.
Diéthylaniline, 216,5.
Diéthylcétone, 102,2.
Diéthyléther de l'éthylène-glycol, 123,5.
Diisoamyle, 160,25.
Diméthylallène *αα*, 40,8.
Diméthylaniline, 194,05.
Diméthylcyclohexane 1.3, 120.5∞.
Diméthyléthylcarbin., 102.
Dipentène, *voir* carvène.
Dithiométhane, 46,25.

Eau, 100.
Épichlorhydrine α,116,45.
Éthane, —93.
Éther, 34,6.
— acétoacétique, 180,7.
— méthyl. du géraniol, 200∞.
— — du terpinéol, 216.
Éthylaniline, 206,05.
Éthylbenzène, 136,15.

Fenchone, 193.
Fluorbenzène, 85,2.
Formal diisoamyliq. 207,5
Formiate éthyle, 54,1.
— isoamylique, 123,6.
— isobutylique, 98,3.
— méthylique, 31,9.
— propylique, 80,8.
Formonitrile, 26.
Furfurol, 161,5.

Gayacol, 205,1.
Géraniol, 229,5.
Glycol, 197,4.
Guéthol, 216.

Heptane *n*, 98,45.
Hexane *n*, 68,95.
Hydrate chloral, 97,5.

Iodbenzène, 188,55.
Iodtoluène *p*, 212∞.
Iodure allyle, 102.
— amyle 3., 127,5.
— éthyle, 72,3.
— isoamyle, 147,5.
— isobutyle, 120.
— méthyle, 42,6.
— propyle, 102,4.
Isobutylamine, 68,5.
Isobutyrate éthyle, 110,1.
— isobutyle, 147,5.
— méthyle, 92,3.
— propyle, 134.
Isopentane, 27,95.
Isoprène, 34,2.
Isopropyléthylène, 22,5.
Isovalérate éthyle,134,7
— isobutyle, 168,7.
— méthyle, 116,3.
— propyle, 155,8.

Lactate éthyle, 155∞.
— isoamyle, 202,4.
— isobutyle, 182,15.
— méthyle, 144,8.
— propyle, 171,7.
Limonène, *voir* Carvène.
Linalool, 199∞.

Malonate éthyle, 198,9.
— méthyle, 181,5.
Menthène, 170,8.
Menthol, 212∞.
Menthone, 207∞.
Mercaptan éthyl., 36,2.
— isobutylique, 88.
— propylique, 67,5.
Mésitylène, 164.
Méthylal, 42,25.
— isoamylique, 207,5.
Méthylaniline, 196,1.
Méthylcyclohexane, 101,8.
Méthylène-diisoamyléther, 207,5.
— dipropyléther, 137∞.
Méthyléthylcétone, 79,6.
Méthylhexylcétone, 173∞.
Méthylisopropylbenzène *p*. 175,3.
Méthylpropylcéton.,102,25
Méthylpyridine 2, 134.
Monochlorhydrine α, 213∞

Naphtaline, 218,05.
Nicotine, 247,5.
Nitrate propyle, 110,5.
Nitrite éthyle, 17,5.
— éthylène, 97∞
— isobutylique, 66,5.
— propylique, 45.
Nitrobenzène, 210,85.
Nitroéthane, 114,5.
Nitrométhane, 101,2.
Nitroluène *m*, 231.
— *o*, 222,3.

Octane *n*, 125,8.
Oxalate éthyle, 185.
— méthyle, 163,3.
Oxyde éthyle, 34,6.
— éthyle, isoborn.,171,5
— — propyle, 63,6.
— isoamyle, 172,7.
— isobutyle, 121.
— mésityle, 130,5.
— méthyle, —23,65.
— — chloré, 59,5.
— — isobornyle, 192,2.
— — phényle, 153,85.
— — propyle, 38,9.
— phényle, 257.

Paraldéhyde, 124.
Pentachloréthane, 161,95.
Pentafluorure de Sb, 155.
Pentane *n*, 36,15.
Perchloréthane, 185.
Phénétol, 171,5.
Phénol, 181,5.
Phényléthylène, 145,7.
Phénylhydrazine, 243.
Phénylmercaptan, 170.
Picoline α, 134.
Pinacone, 171,5.
Pinène α, 155,8.
— β, 163,8.
Pipéridine, 105,7.
Propane, —40∞.
Propionate éthyl., 99,1.
— isoamylique, 160,3.
— isobutylique, 136,9.
Propion. méthylique,79,7.
— propyle, 122,2∞.
Propionitrile, 97,1.
Propylamine, 49,7.
Propylbenzène, 158.
Propylène-glycol ordinaire, 188,5.
Pseudocumol, 169.
Pulégone, 221,5.
Pyridine, 115,5.
Pyrrol, 130,5.

Quinoléine, 238,5.

Safrol, 232.
Silicate éthyle, 165∞.
Styrol, 145,7.
Succinate éthyle, 216,5.
— méthylique, 195.
Sulfate méthyle, 188,4.
Sulfure allyle, 139∞.
— carbone, 46,25.
— éthyle, 92,3.
— méthyle, 37,3.

Terpinène, 180,5∞.
Terpinolène, 185∞.
Tétrachloréthane *s*, 146,25
Tétrachloréthylène, 120.8.
Tétrachlorure acétylène, 146,25.
— carbone, 76,75.
— étain, 113,85
Tétra M. éth. glyc., 171,5.
Thiophène, 84.
Thiophénol, 170.
Thymol, 233∞.
Toluène, 110,7.
Toluidine *o*, 200,7.
— *p*., 200,3.
Tribromhydrine, 220.
Tribrompropane 1.2.3,220.
Trichloracétate éthyl., 167,5.
— méthylique, 152.
Trichlorbenzène 1. 3. 5, 208,3.
Trichloréthane *as*., 113,5.
Trichloréthylène, 86,95.
Trichlorhydrine, 158.
Trichlorpropane 1.2.3,158.
Triéthylamine, 89,4.
Triéthylbenzène *s*, 216.
Triméthylamine, 3,5.
Triméthylbenzène 1. 2. 4, 169.
— 1. 3. 5, 164.
Triméthyléthylène, 37,15.
Triméthylpyridine 2. 4. 6, 170,5∞.

Xylène *m*, 139,0.
— *o*, 142,6.
— *p*, 138,2.

☛ *N. B.* — Les deux listes précédentes ne tiennent pas compte des *Additions* que nous achèverons pendant l'impression de la *Bibliographie* et qui viendront après celle-ci.

TROISIÈME DIVISION

BIBLIOGRAPHIE

LISTE, PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE, DES NOMS D'AUTEURS

N. B. — Les travaux sont numérotés dans leur ordre de succession. Les chiffres sont en **gras** pour les écrits importants, au nombre de 98 (142 avec les traductions) (1). — Les * désignent les unités (au nombre de 282) qu'il est utile de signaler, bien que leur objet s'écarte quelque peu de notre étude. Un astérisque placé devant un nom d'auteur s'applique à tous ses écrits.

La transcription des lettres russes a lieu conformément à l'orthographe tchèque. En particulier č se prononce *tch*, c se prononce *tz*, š se prononce comme *ch* dans *chat*, ž se prononce comme notre *j* dans *je*, j se prononce comme notre *y* dans *essayer*.

Pour les périodiques les plus fréquemment cités, nous adoptons des *abréviations* dont on trouvera la clef plus loin, dans la Table des Recueils.

[Paris, 25. X. 1827/1907. III. 17 ∽, P.] signifie que l'auteur cité est *né*, à Paris, le 25 décembre 1827, et y est *décédé vers* le 17 mars 1907. — A. St. = ancien style (calendrier russe): N. St. = nouveau style. — D. = daté; R. = remis à la Rédaction *ou* communiqué; imp. = imprimé. — Coll. = collection.

(2) 8 (1812), éd. 1816, p. 57/63, partic. p. 60 et s. [R. VII. 1810] = deuxième série, tome ou volume 8, année 1812, édité en 1816, pages 57 à 63, particulièrement p. 60 et suiv. Remis à la Rédaction en juillet 1810.

---

(1) Le lecteur sera frappé du grand nombre des travaux (plus de 750), eu égard aux résultats. Cette disproportion tient à deux causes. La littérature chimique, surtout celle antérieure à 1885 (un énorme progrès est accompli depuis que beaucoup de chimistes se sont mis à étudier sérieusement les mathématiques), est manifestement encombrée de Notes, qui, disons-le franchement, ne portent pas la griffe du lion... Il y a beaucoup, il y a trop, d'unités insignifiantes, voire nulles (par exemple [23]). Des auteurs s'emparent hâtivement des résultats les plus minimes de la moindre expérience (telle que la détermination d'*un* point d'ébullition, d'*un* point de fusion, etc.) pour en faire l'objet d'une publication diluée, où l'on parle beaucoup pour dire très peu de choses intéressantes, et qui se résume souvent par un seul nombre, du reste très grossièrement approximatif. Rien de tel en Mathématiques, où le moindre écrit renferme toujours une *idée*. — Ensuite et surtout, bon nombre de travaux chimiques antérieurs à 1885, et souvent les plus médiocres, sont traduits et réimprimés un nombre invraisemblable de fois. Quel encombrement!

Nous n'avons jamais constaté une telle superfétation pour les mémoires mathématiques, qui sans doute seraient beaucoup moins lus que les autres. Au plus un travail est élevé et abstrait, au moins il est lu. Seules les inepties (notamment les choses de la politique) ont des millions de lecteurs. Il y a, évidemment, tous les degrés. Quant à la « cuisine chimique », elle est à peu près à la portée de tout le monde, tandis que les mathématiques un peu élevées exigent des aptitudes qui se rencontrent rarement (cf. H. POINCARÉ, *L'Invention math.*, et ailleurs) et en tout cas demandent une attention très concentrée. Heureusement, les chimistes de la vieille École deviennent rares. On commence à comprendre que c'est par des rapprochements entre les diverses parties de la Science que les plus grands progrès peuvent se faire. Mais « pour que la Science ne s'émiette pas en spécialités, il faut qu'il existe un cerveau capable de l'embrasser dans son ensemble. Un tel cerveau », dit BERTHELOT [1827-1907], « je crois l'avoir été : j'ai peur d'être le dernier ». Que l'âme de ce savant se tranquillise : de tels cerveaux, il y en a eu après lui.



Pour chaque écrit on indique, entre accolades } {, les passages de la première division de cet Ouvrage où l'on renvoie, par le numéro d'ordre, à la présente liste. }37, 12{ signifie page 37 ligne 12 (en descendant); }37 ↑ 12{ signifie : page 37, ligne 12 *per ascensum*. On donne ensuite, par ordre de grandeur croissante, les numéros des systèmes étudiés dans le travail.

***Aignan** (A.), **Chabot** (P.). — *Sur la distillation des mélanges d'eau et d'acide acétique. Note sur quelques expériences de physique.* Mont de Marsan, 1894. } {. 101. [*1*]

***Alexeëv** (W.). — Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva. Chim. častĭ (Petrograd) 17 (1885), p. 56 et suiv. }23, 12{. [*1a*]

Allan (Francis Barclay) [Churchill, Ontario, 1867]. — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 2 (1898), p. 120/4. *Vapour-tension of Concentrated Hydrochloric Acid Solutions.* [*2*]

Alluard. — 1. *C. R.* 58 (1864), p. 82/5. *Expériences sur la température d'ébullition de quelques mélanges binaires de liquides qui se dissolvent mutuellement en toutes proportions.* }55, 3{. *515, 524, 1680, 2034.* [*3*]

2. *Ann. Ch. Ph.* (4) 1 (1864), p. 243/54. (Même titre). }55, 3{. *515, 524, 1680, 2034.* [*4*]

3. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie (Heidelberg) 7 (1864), p. 111/4. (Même sujet, en allem.). }55, 3{. *515, 524, 1680, 2034.* [*5*]

4. Bulletin de la Société chimique de Paris (2) 2 (1864), p. 177. *Sur la température d'ébullition de quelques mélanges binaires de liquides miscibles en toutes proportions.* }55, 3{. *515, 524, 1680, 2034.* [*6*]

5. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 123 (1864), p. 190/2. (Même sujet, en allem.). }55, 3{. *515, 524, 1680, 2034.* [*7*]

6. Zeitschr. für die ges. Naturw. (Berlin) 33 (1864), p. 552/3. (Id.). }55, 3{. *515, 524, 1680, 2034.* [*8*]

André (Gustave) [Paris, 27. VIII. 1856]. — 1. *C. R.* :

a) 125 (1897), p. 1187/9. *Façon dont se comporte à la distillation un mélange de pyridine et d'acides aliphatiques.* }*31* ↑ 13{. *2043, 2046, 2049.* [*9*]

**b*) 126 (1898), p. 1105/7. *Combinaison de la pyridine et de la triméthylamine avec les acides formique et acétique.* }*31* ↑ 13{. 2010, 2013, 2016, *2043, 2046, 2049.* [*10*]

2. Bulletin de la Société chimique de Paris :

a) (3) 21 (1899), p. 278/84. *Sur la façon dont se comporte à la distillation un mélange de pyridine avec les acides propionique, acétique et formique.* }*31* ↑ 13{. 2010, 2016, *2043, 2046, 2049.* [*11*]

**b* Id. p. 285/6. *Sur les combinaisons de la triéthylamine avec les acides form. et acét.* } {. 2010, 13. [*12*]

***Ansdell** (Gerrard). — Proceedings of the Royal Society of London (2) 34 (1882/3), éd. 1883, art. IX, p. 113/9 [R. 8. VI. 82]. *On the Critical Point of Mixed Gases.* Partic. p. 116 et suiv. } {. 2001. [*13*]

***Aten** (Adriaan Hendrik Willem). — 1. *Pr. Amst.* 7 (1904/5), p. 468/70. *The System Pyridine and Methyl Iodide.* } {. 1558. [*14*]

2. *Z. Ph. Ch.* 54 (1906), f. 1 (du 22. XII. 05), p. 55/97, 24 fig. [D. Amsterdam, VI. 05]. — *Untersuchungen über das System : Schwefel-Chlor.* } {. 1993. [*15*]

Atkins. — *Voir* Wallace [*680a b*]. **Bacon.** — *Voir* Rosanov [*516/7*].

***Bagster** (Lancelot Salisbury). — 1. *J. Ch. S. T.* 99 (1911), p. 1218/23. *Properties of Mixtures of some Liquefied Gases.* Partim. } {. 2007. [*16*]

2. Voir *Steele* [*610*].

Bancroft (Wilder Dwight) [Middletown, R. I., 1. X. 1867]. — *1. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences (Boston)* (2) 22 [*30* de la Coll.] (mai 1894/5), art. XIII, p. 324/68 [R. 9. V. 1894]. *On ternary mixtures.* Partic. p. 367. }*52* ↑ 21{. [*17*]

2. *The Phase Rule.* Ithaca, N.Y., 1897. [260 p.; 8°]. Partic. p. 98, 101 s., 119 s. }*13*, 6; *18* ↑ 25; *47* ↑ 18{. [18]

*3. The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 1 (1897), p. 403/10. *A Triangular Diagramm.* }*13*, 6{. [*19*]

Barrell (Francis Richard) [Edmonton, 1860], **Thomas** (G., L.), **Young** (Sydney). — 1. Nature (Londres) 49 (1893), p. 93/4. *On the Separation of Three Liquids by Fractional Destillation.* (Résumé de *21*). }*51* ↑ 16{. 2141. [*20*]

2. Proc. of the Physical Society of London (4) 12 (1894), p. 422/46. (Même titre). }*51* ↑ 16{. 2141. [*21*]

3. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (Londres) (5) 37 (1894, I), n° 124, fasc. de janv., p. 8/31 (art. II) [Lu : 10. XI. 93]. (= *21*). }*54* ρ 16{. 2141. [*22*]

Baud (Émile). — Bulletin de la Société chimique de France (Paris) (4) 5 (1909), p. 1022/33. [R. 2. IX.]. *Étude du système eau-pyridine.* Partic. p. 1032. } {. *1726*. [*22a*]

Bauer (Alexander). — *Ann. Ch. Pharm.* Suppl. Band 1 (1861), p. 250 3. *Ueber eine merkwürdige Erscheinung bei der Destillation eines Gemenges von Bromäthylen und Brompropylen.* } {. 1193. [*23*]

Beckmann (Ernst Otto) [Solingen, 4. VII. 1853]. — Voir [*122*], p. 134.

Beckmann (E. O.), **Faust** (Otto). — *Z. ph. Ch.* 89 (1914), fasc. 2, p. 235 46 [R. 18. VII]. *Die Dampfspannung der Aceton-Chloroformgemische in Abhängigkeit von der Temperatur. Beitrag zur Kenntnis der Association des Acetons.* } {. 2107. [*24*]

***Bein** (Willy). — *Z. ph. Ch.* 66 (1909), fasc. 3 (30. VI.), p. 257/74. [D. II; R. 28. II]. *Über die von Prof. Dolezalek in seiner Abhandlung : « Über das Gleichgewicht binärer Gemische in Lösungen und in Dampf » aufgestellten Beziehungen — eine rechnerische Untersuchung.* }*49*, 23; *50*, 28{. 1430, 37, 2107. [*25*]

Benedix. — *Voir* [*199*].

Bergström (Hilding). — Bihang ... Jern-kontorets Annaler. Ny Serie. Tidskrift för Svenska bergshandteringen (Stockholm) : *a*) 11 (1910), p. 1028 9. *Destillation af metylalkohol i vattenlösning.* [La distillation de l'alcool méthylique en solution aqueuse]. } {. 523. [*26*]

b) 14 (1912), p. 75 et suiv. } {. [*26a*]

Berthelot (Marcellin Pierre Eugène) [Paris, 25. X. 1827 ∞ 1907. III. 17∞, Paris]. — 1. *C. R.* :

a) 57 (1863), p. 430/4 [24. VIII.]. *Sur la distillation des liquides mélangés et sur la pureté de l'alcool amylique.* }*38* ♠ 20; *51* ♠ 14{. 104, *515*, *521*, *732*, 1247, *2037*. [*27*]

b) Id. p. 985 6 [17. XII.]. *Sur la distillation des liquides mélangés. Réponse à la Note de M. Maumené.* } {. 732, *2037*. [*28*]

2. *Ann. Ch. Pharm.* (2) 52 (1863), p. 321/7. *Ueber die Destillation gemischter Flüssigkeiten und die Reinheit des Amylalkohols.* (Trad. de *27*). }*38* ♠ 20; *54* ♠ 14{. 104, *515*, *524*, *732*, 1247, *2037*. [*29*]

3. Journal de Pharmacie et de Chimie (Paris) (3) 44 (1863 II), p. 289 93. (= *27*). }*38* ♠ 20; *54* ♠ 14{. 104, *515*, *524*, *732*, 1247, *2037*. [*30*]

4. *Ann. Ch. Ph.* (4) 1 (1864), p. 384 92. *Sur la distillation des liquides mélangés.* (= *27*?). }*38* ρ 20; *54* ♠ 14{. 104, *515*, *524*. [*31*]

5. Journal für praktische Chemie (Leipzig) (1) 92, art. 38, p. 294 301. *Ueber die Destillation gemischter Flüssigkeiten und über die Reinheit des Amylalkohols.* (Trad. de *27*). }*38* ♠ 20; *54* ♠ 14{. 104, *515*, *524*, *732*, 1247, *2037*. [*32*]

6. Bulletin de la Société chimique de France (Paris) (2) 1 (1864), p. 339 40. (Résumé de *27*). }Id.{ ID. [*33*]

7. Chemisches Centralblatt (Leipzig) 1864, p. 245 6. (*Id.*) }Id.{ ID. [*34*]

Bineau (Armand) [Douez-la-Fontaine, 18. I. 1812]. — *Ann. Ch. Ph.* (3) 7 (1843), p. 257/73. *Sur les combinaisons de l'eau avec les hydracides.* Partim. }*29* ♠ 8; *30*, 3{. *2034 7*. [*35*]

***Bingham** (Eugène C.). — American Chemical Journal (Baltimore) 47 (1912), p. 185 96. *Fluidity and Vapour Pressure.* }*64*, 28{. [*36*]

***Blanksma** (Jan Johannes). — Chemisch Weekblad (Amsterdam) 7 (1910), p. 417/25. *The System Phenylhydrazine-Water.* (En hollandais). Partie. p. 423/4. } {. 950. [*37*]

Blümcke (Gustav Adolf) [M.-Gladbach, 7. II. 1857]. — 1. *Ann. Ph. Ch.* :

a) (3) 34 (1888), p. 10/21. *Über die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von Schwefliger Säure und Kohlensäure.* (Résumé dans de nombreux recueils.) } {. 1998. [*38*]

b) (3) 36 (1889), p. 911 23. *Isothermen einiger Mischungen von schwefliger Säure und Kohlensäure.* } {. 1998. [*39*]

2. *Z. ph. Ch.* 6 (1890), fasc. 2 (du 26. VIII.), p. 153 60, 5 fig. [D : VI.]. *Über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe.* [*40*]

Boldingh (Hondius). — Habilitationsschrift, Amsterdam? }*38* ♠ 11{. [*40a*]

Bose (Emil Hermann) [Brême, 20. X. 1874/1911. V, La Plata]. — 1. Physikalische Zeitschrift (Leipzig)



8 (1907), fasc. 10 (du 15. V.), p. 353/8. [R. 26. IV.]. *Über die Ermittelung der Partialtensionen binärer Gemische aus Messungen der Totaltensionen und der einen Partialtension aus Messungen der anderen.* }*43* ♠ 17{. *1046/7.* **[41]**

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 65 (1909), fasc. 4 (du 26. I.), p. 458/85 (1 fig.) [R. 2. X. 08]. *Zur Thermodynamik der binären Flüssigkeitsgemische.* [*N. B.* : p. 469/79 avec M. Bose]. }*43* ♠ 17, 14; *49*, 1, 4{. *523/4, 28, 31, 1047, 2046.* **[42]**

b) 71 (1910), fasc. 5 (du 25. II.). p. 637/40 [R. 23. XII. 09]. *Bemerkung zu der Arbeit des Herrn J. v. Zawidzki.* ([*729*]). }*43* ♠ 17 ; *49* ♠ 17{. **[43]**

Bose (E. H.), [**Clarke** (B. May)]. — Physikalische Zeitschrift (Leipzig) 8 (1907), f. 25 (du 15. XII.), p. 951/7 [R. 22. X.]. *Zur Thermodynamik inhomogener Gemische-II.* Teilweise nach Versuchen von Frl. B. May Clark. }*2* ♠ 1; *61*, 4{. *523/4, 531.* **[43a]**

Bose (**M.**). — *Voir* [*42*]. **Bredig.** — *Voir* [*300*]. **Breithut.** — *Voir* [*322, 514/5*].

Boutlerow. — *Voir* Butlerov.

***Briggs** (Samuel Henry Clifford). — Journal of the Society of Chemical Industry 22 (1903), p. 1275/7. *The Vapour Pressures of Concentrated Solutions of Sulphuric Acid at High Temperatures.* } {. *2038.* **[44]**

Briner (Emil), **Cardoso** (Ettore). — *C. R.* 144 (1907), p. 911/3. *Recherches sur les compressibilités et la tension de vapeur des mélanges d'oxyde de méthyle et d'acide sulfureux ; formation d'une combinaison entre les deux corps.* Partim. } {. *2005.* **[45]**

Brinkman (Carel Hendricus). — *Isotherm bepalingen voor mengsels van chloormethyl en koolzuur.* [Détermination des isothermes des mélanges de chlorure de méthyle et d'acide carbonique]. Proefschrift. Amsterdam, 1904. [77 p.; in-8°]. } {. *1999.* **[46]**

Brown (Frederick Douglas) [né en 1853?]. — The Journal of the Chemical Society (Londres) :

a) 35 (1879), p. 547/62. *Theory of Fractional Distillation.* }*53* ♠ 4{. **[47]**

b*) 37 (1880), p. 49/60. *The Comparative Value of Different Methods of Fractional Distillation.*} *41* ♠ 16; *54* ♠ 5{. **[48]

c) 39 (1881), p. 304/19. *On the Destillation of Mixtures of Carbon Disulfide and Carbon Tetrachloride.* }*33* ♠ 15 ; *38*, 22{. *515.* **[49]**

d*) Id. p. 517/32. *Fractional Distillation with a Still-head of Uniform Temperature.* }*38*, 22; *41* ♠ 24; *59*, 4{. *317, 545, 1641, 1659, 2038/9.* **[50]

Bruyn (Cornelis Adriaan, *Lobry* de) [1. I. 1857], **Dito** (Johannes Willebrordus). — 1. *Versl. Amst.* 11 (1902/3), p. 155/9. *De Kookpunktskromme voor het system hydrazin + water.* (Trad. anglaise : *53.*) **[52]**

2. *Pr. Amst.* 5 (1902/3), p. 171/4. *The Boiling Point Curves of the System Hydrazine + Water.* **[53]**

Buignet (H.). — 1. *C. R.* 52 (1861), p. 1082/6 [27. V]. (Titre de *55*). Partic. p. 1082/3. [*Force élastique des mélanges de vapeurs*]. **[54]**

2. Journal de Pharmacie et de Chimie (Paris) (3) 40 (1861, II), p. 5/13. *Application de la physique à la solution de quelques problèmes de chimie et de pharmacie.* En partic. le § 1. (Titre de *54*). **[55]**

***Burt** (Bryce Chudleigh). — 1. *Proceedings Ch. S.* :

a) 19 (1903), p. 224. [Lu : 5. XI. 03]. *Vapour Pressures of Sulphuric Acid Solutions.* } {. *2038.* **[56]**

b) 20 (1904). p. 182/3. *The Vapour Pressure of Sulphuric Acid and the Molecular Condition of Sulphuric Acid in Concentrated Solution.* } {. *2038.* **[57]**

2. The Chemical News (Londres) 88 (1903, II), f. du 4. XII, art. 199, p. 275 II/6 I (= *56*, *Preliminary Note*). } {. *2038.* **[58]**

3. *J. Ch. S. T.* 85 (1904). p. 1339/54. (Développement de *57*). } {. *2038.* **[59]**

***Bussy** (Antoine Alexandre Brutus) [Marseille, 29. V. 1794/1882. II. 1, M.], **Buignet** (H.). — 1. *C. R.* 59 (1864). p. 673/88 [24. X.]. *Recherches sur les changements de température produits par le mélange des liquides de nature différente.* Partic. p. 676 et suiv.. }*16* ♠ 4{. *104, 346, 515, 524, 782, 1680.* **[60]**

2. Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires (Paris) (3) 46 (1864), p. 401/19. *Id.* }*16* ♠ 4{. *104, 346, 515, 524, 782, 1244, 1680, 2153.* **[61]**

3. *Ann. Ch. Ph.* : *a*) (4) 3 (1864), p. 231/63. *Recherches sur l'acide cyanhydrique.* } {. *1707a.* **[61a]**

b) (4) 4 (1865), p. 5/27 (= *60*) }*16* ♦ 4{. 104, *346*, *515*, *524*, 782, 1244, 1680, 2153. [*62*]

Butlerov (Aleksandr Mikhaïlovič) [Čistopol, 6. IX. 1828 (N. St.) /1886. VIII. 17 (N. St.), Biarritz]. — 1. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva. Chim. častī. (Petrograd). 3 (1871), p. 155/61. (= *65*, en russe). Partim. } {. *526*, *2041*. [*63*]

2. Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg (3) 16 (1871), col. 290/6. [6, 18. IV.]. (= *65*, trad. en français). Partim. } {. *526*, *2041*. [*64*]

3. *Ann. Ch. Ph.* (4) 27 (1872), p. 281/6. *Sur le triméthylcarbinol.* Partic. p. 284/5. } {. *526*, *2041*. [*65*]

4. *Ann. Ch. Pharm.* 162 (1872), p. 228/34. *Ueber einigen Eigenschaften des Trimethylcarbinols.* (= *65*; trad. en allem.). Partic. p. 233/4. } {. *526*, *2041*. [*66*]

Calm (Arthur). — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin) 12, I (1879), p. 613/4. [R. 5. IV.]. *Über die Dampfdichte constant siedender wässeriger Säuren.* }*30* ♦ 18{. *2035/6*, *2040*. [*67*]

Cambier. — *Voir* Trillat [*629*].

Cameron (Frank Kenneth) [Baltimore, 1869], **Thayer** (E. F.). — Science (New York) (5) 8 (1898), p. 27. *The Boiling Point Curve for Benzene-Alcohol Solution.* } {. *659*. [*68*]

***Cantor** (Mathias). — *Ann. Ch. u. Ph.* (3) 67 (1899), p. 683/9. *Über den Dampfdruk coexistenter Phasen.* }*2*, 27{. [*69*]

Cardoso. — *Voir* Briner [*45*].

Carveth (Hector Russell). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca, New York) :

a) 3 (1899), p. 193/213. *The Composition of Mixed Vapours. I.* }*41* ♦ 8{. *659*, 1059, 1659, *2043*. [*73*]

b) 6 (1902), p. 237/56. *Studies in Vapour Composition. II.* }*6* ♦ 12; *41* ♦ 8{. [*74*]

c) Id. p. 321/38. *Id. III.* }*41* ♦ 8{. [*75*]

Caubet (F.). — 1. C. R. de l'Académie des sciences de Paris :

a) 130 (1900), p. 167/9. *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Chlorure de méthyle et anhydride carbonique.* } {. 1998/9. [*76*]

b) Id. p. 828/9. *Sur la liquéfact. des mélanges gazeux. Anhydr. carbon. et anhyd. sulfureux.* }*35*, 6{. [*77*]

c) 131 (1900), p. 108/9. [9. VII.]. *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Chlorure de méthyle et anhydride sulfureux.* }*35*, 6{. *2004*. [*78*]

d) Id. p. 1200/2. }*35*, 6{. [*79*]

e) 132 (1901), p. 128/31. (Titre de *82*). 1998/9, *2004*. [*80*]

2. Thèse présentée à la Faculté des sciences de Bordeaux, éd. Paris 1901. [175 p.; pl.]. *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Variation de concentration des deux phases coexistantes liquide et vapeur le long des isothermes.* (= *83*). Partim. }*36*, 15, 23; *41* ♦ 5{. 1998/9, *2004*. [82]

3. Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux :

a) (6) 1 (1901). (Traduction allemande : *85*; = *82*). }*36*, 15, 23; *41* ♦ 5{. 1998/9, *2004*. [83]

b) (6) 3 (1903), p. 321/44. *La liquéfaction des mélanges gazeux.* }*35*, 9{. 1998, 2001a, *2004*. [84]

4. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 40 (1902), fasc. 3 (du 29. III.), p. 257/367 (25 fig.). *Die Verflüssigung von Gasgemischen.* (Trad. de *82* = *83*, par C. Ernst). }*36*, 15, 23; *41* ♦ 5{. 1998/9, *2004*. [85]

b) 49 (1904), fasc. 1 (du 26. VII). p. 101/16, 6 fig. *Id.* [*Dampfdruckkurven*]. (Trad. de *84*, par W. Ostwald). }*35*, 9{. 1998, 2001a, *2004*. [86]

5. Zeitschrift für komprimirte und flüssige Gase, sowie für die Pressluft-Industrie (Weimar) 8 (1904), p. 65/70, 75/8, 105/7. (Titre de *85*). } {. 1998, *2004*. [*87*, a, b.]

Chabot. — *Voir* Aignan [*1*].

***Chancel** (Gustave Charles Bonaventure) [Loriol, Drôme, 18. I. 1822]. — 1. *C. R.* 68 (1869), p. 659/63. [15. III]. *Nouvelles recherches sur l'alcool propylique de fermentation* (= *89*; trad. allem. : *90*). Partic. p. 662. }*30* ♦ 14{. *528*, *2040*. [*88*]

2. Bulletin de la Société chimique de Paris (2) 12 (1869), p. 87/92. Id. }*30* ♦ 14{. *528*, *2040*. [*89*]

3. *Ann. Ch. Pharm.* 151 (1869), p. 298/303. (Trad. allemande de *88*). }*30* ♦ 14{. *528*, *2040*. [*90*]

***Charabot** (Eugène), **Rocherolles** (J.). — *C. R.* 135 (1902), p. 175 7. *Étude sur la distillation simultanée de deux substances non miscibles.* }*2* ♦ 1=*64*, 3{. **[91]**

Chavanne (Georges) [né en 1873]. — 1. Bulletin de la Société chimique de Belgique (Gand) 27 (1913), p. 205/9 (fasc. 7). [R. 21. V.]. *Sur une application de la méthode de Young pour la préparation de l'alcool absolu.* }*61*, 13{. *345*, 1259 *60*, *2240*, *2243*. **[92]**

2. *C. R.* 158 (1914), p. 1698/701 [8. IV]. *L'isomérie éthylénique des α-bromopropènes.* Partim. } {. 307, 310, *313*, *340*, 343, *347*, *2241/2*, *2245*. **[93]**

Christensen (Joseph C.). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 4 (1900), p. 584/97. *The Boiling Points of Mixtures of Chloral and Water.* } {. *905*. **[94]**

Chwolson (O. D.). — *Traité de physique.* Ouvrage traduit sur les éditions russe et allem., par E. DAVAUX. Ed. revue. Tome 3, fasc. 3, Paris 1911. Partic. p. 975/86, 1006/7. (*Fusion et composition de la vapeur de mélanges de liquides; température d'ébullition.*) **[95]**

***Cintolesi** (F.) — Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin 6 I. (1873), p. 143. Sans titre. (*Verdampfung des Wasseralkoholgemisches*). } {. *524*. **[96]**

Clarke. — *Voir* [*13a*]. **Constam.** — *Voir* [*191*]. **Cooke.** — *Voir* [*392*].

***Cunaeus** (E. H. J.). — 1. Akademisch Proefschrift, Amsterdam 1900. } {. 1115. **[98]**

2. *Z. ph. Ch.* 36 (1901), fasc. 2 (du 8. II.), p. 232/8. *Die Bestimmung des Brechungsvermögens als Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung koëxistierender Dampf -und Flüssigkeitsphasen.* (Extrait de *98*). — [Cf. *Versl. Amst.*, 30. IX. 1899]. } {. 1115. **[99]**

Dalfsen (Berend Martinus VAN) [Aalsmeer]. — 1. *Versl. Amst.* 13 (1904/5), p. 167 et suiv. **[100]**

2. *Verzadigingsoppervlakken bij ternaire mengsels.* Akademisch Proefschrift ter verkrijging van den Graad van Doctor in de Wis- en Natuurkunde aan de Universiteit van Amsterdam, 1906 [X + 97 p. in-8°; 1 pl.]. [Soutenue le 27. VI]. — Partim. }*15* ♦ 17; *14* ♦ 17; *35*, 15; *52*, 20, 24, 27, ♦ 19; *53*, 1{. 1181, *1301*, 1335/6, 1427, 2283, 2406. **[101]**

***Dalton** (John) [Eaglesfield, 5. IX. 1766 1844, VII. 27. Manchester]. — 1 *Neues System d. chem. Teils der Naturwissenschaften* 2, Berlin 1813. Partic. p. 88, 147 et Table IV. }*5* ♦ 4{. **[102]**

2. Journal für Chemie und Physik (Nürnberg) (1) 28 (1820), p. 363/88. *Memoir on Sulfuric Ether.* — Partim. — *N. B.* Cet article est reproduit dans 6 recueils! — }*6* ♦ 4{. **[103]**

3. Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, Chemie und Mineralogie 11 (1832), p. 71 et suiv. }*6*, 20{. *2046*. **[104]**

4. Dans : BERZELIUS (J.), *Lehrbuch der Chemie* (5e éd.) 1, Dresde 1843, p. 479, 512, 780. Trad. française sur la 5e éd.), par ESSLINGER et HOEFER, t. 1, Paris 1845. [in-8°]. }*6* ♦ 4{. 782, *2035*, *2039*, *2046*. **[105]**

***Deicke** (Herrmann Gustav) [Halberstadt, 9. V. 1826]. — *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 119 (1863), p. 156/69. *Bestimmung der Absorptions-Coefficient d.* HCl *für* H^2O. } {. *2035*. **[106]**

Delachanal. — *Voir* Vincent [*642*].

***Dieterici** (Conrad Heinrich) [Berlin, 26. XI. 1858]. — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* (4) 62? (1900?), p. 616 et suiv. } {. *2038*. **[107]**

2. Physikalische Zeitschrift (Leipzig) 2 (1901), p. 472/5. *Zur Berechnung der Isothermen.* } {. *2038*. **[108]**

Dito. — *Voir* Bruyn [*52/3*]. **Dittmar.** — *Voir* Roscoe [*530/2*].

Dittmar (William), **Stewart** (Daniel Rankin). — 1. The Chemical News (Londres) 33 (1876), p. 53 [lu 17. I.]. *Note on Aqueous Alcohols.* Partim. } {. *524*, *527*. **[109]**

2. Proceedings of the Glasgow Philos. Society 10 (1877), p. 63/70. (Dévpt. de *109*). } {. *524*, *527*. **[110]**

Dolezalek (Friedrich). — 1. Dissertation Göttingue 1898, éd. Hanovre 1898. }*41* ♦ 5{. **[111]**

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig). :

a) 26 (1898), fasc. 2 (du 1. VII), p. 321/36, 3 fig. *Beiträge zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische.* }*40*, 3; *41* ♦ 3{. **[112]**

b*) 64 (1908), fasc. 6 (du 24. XI), p. 727/47. [R. 25. VIII.]. *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen.* } *5*, 3; *31*, 11; *49*; 6, 17, 20; *50*, 6, 28, ♦ 19{, 1430, 1885, 2107. **[113]



c) 71 (1910), fasc. 2 (du 25. I.), p. 191/213 (5 fig.). [R. 13. IX. 09]. Id. *II.* }*1*, 2; *5*, 3; *16*, 10; *45*, 18; *48*, 4; *49*, 6, 15, 18, 21, ♦ 24, 19, 11; *50*, 6{. 1998, 2153. **[114]**

d) 83 (1913), fasc. 1 (du 15. IV.), p. 40/4. [R. 13. I.]. Id. *III. Erwiderung an die Herren T. S. Patterson und J. J. van Laar.* }*4*, 11, ♦ 17; *45* ♦ 8; *48*, 4, ♦ 11; *49* ♦ 4; *50* ♦ 20{. **[114a]**

Dolezalek (F.), **Schulze** (A.). — *1. Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft (Leipzig) 14 (1912), pp. 1091/6. *Über gegenseitige Assoziation von Äther und Chloroform im Gaszustand.* } {. 2153. **[*115*]**

2. *Z. ph. Ch.* 83 (1913), fasc. 1 (du 15. IV), p. 45/78, 17 fig. [R. 23. I.]. *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. IV. Das Gemisch : Äthyläther-Chloroform.* Partic. p. 54/9. }*48*, 8; *49*, 28; *50*, 6, 19{. 2153. **[*116*]**

Dorosevskij (Antony G.). — 1. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častĭ :

a) 41 (1909), fasc. 7, p. 958/77. *Opytnyja dannyja po teploemkosti směsеĭ predělĭnnych spirtov s vodoĭu.* [Données expérimentales pour la chaleur spécifique des mélanges des alcools saturés avec l'eau.] Partim. }*18* ρ 15 = *64*, 29{. **[*117*]**

b) 42 (1910), p. 109/34. [R. 18. II.]. (Titre de *121*; trad. allemande : *120*). } {. 523/4, 528. **[118]**

c) Id. p. 1448/52. [R. 11. XII]. *Temperatura kipenija vodnych rastvorov izopropilovago spirta i trimetilcarbinola.* [Sur la temp. d'ébullition des solutions aqueuses de l'alcool isopropylique et du triméthylcarbinol.]. } {. 525/6. **[*119*]**

2. *Z. ph. Ch.* 73 (1910), p. 192/9. [R. 17. II.]. *Zur Kentniss der Dampfspannung von Alkohol-Wassermischungen.* (Trad. de *118*). } {. 523, 528. **[120]**

Doroševskij (A. G.), **Polianskij** (E. V.).— Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častĭ :

a) 41 (1909), fasc. 10, proc.-verb., p. 1819. *Ob uprugosti para i temperaturě kipenija smeseĭ predel. spirtovis s vodoĭu.* [Sur la tv. et la temp. d'ébullition des mélanges d'alcools saturés avec l'eau]. **[*121*]**

b) 43 (1911), p. 656/70. *Relation entre la tension de vapeur et la densité dans les mélanges liquides binaires.* [Russe]. }*11*, 13; *18*, 4 = *64*,25{. 524. **[122]**

c) Id. p. 962/73. *Sur les tensions de vapeur partielles de l'eau et de l'alcool dans leurs mélanges.* [Russe]. } {. 524. **[*123*]**

***Dorosevskij** (A. G.), **Rozdestvenskij** (M. S.). — Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častĭ. 41 (1909), fasc. 9, p. 1428/38. *Udelnye vesa spirtovych rastvorov. Směsi propilovago spirta s vodoĭu.* [Poids spécifique des solutions alcooliques. Mélanges de l'alcool propylique avec l'eau]. }*18*, 4 = *64*,25{. 528. **[*124*]**

Doroszewsky. — *Voir* Doroševskij.

Dorsman (Cornelis). — *Isothermen van mengsels van zoutzuur en koolzuur.* [*Isothermes de mélanges d'acide chlorhydrique et d'anhydride carbonique*]. Edam, 1908. [74 p. 8°; pl.]. } {. 2001. **[*125*]**

Dronke (Ferd.) [Coblenz, 7. III. 1837/1898. VI. 10, Neuenahr]. — 1. Inaugural-Dissertation, Marbourg, 1862. [33 p. in 8°]. *Ueber die Spannkraft der Dämpfe aus Flüssigkeitsgemischen.* } { 524, 1263, 1700. **[*126*]**

2. Zeitschrift für Math. und Physik. (Leipzig) 7 (1863), Lit.-Zeit., p. 24. (Résumé de *126*). **[*127*]**

Drucker (K.). — *Z. ph. Ch.* 92 (1917), f. 3 (du 19. VI), p. 287/319. [D. 28. VIII. 16; R. 15. XII. 16]. *Untersuchungen über Fluidität. I.* Partic. p. 308/12, 319. **[*127a*]**

***Drucker** (F.Karl), **Kassel** (Richard). — *Z. ph. Ch.* 76 (1911), fasc. 3 (du 14. III), p. 367/84. [D. XII. 10; R. 1. I. 11]. *Fluidität von binären Gemischen.* Partim. }*18*, 21 = *64*, 28{. **[*128*]**

* **Drucker** (Karl), **Moles** (Enrique). — *Z. ph. Ch.* 75 (1910/1), fasc. 4 (du 2. XII), p. 405/36 [D. IX. 10; R. 16. VIII. 10]. *Gaslöslichkeit in wässerigen Lösungen von Glycerin und Isobuttersäure.* Partic. p. 433 et suivantes. } {. 539. **[*129*]**

Duclaux (Pierre Émile) [Aurillac, 14. VI. 1840/1904. V. 3, Paris]. — 1. *Ann. Ch. Ph.* :

a*) (5) 7 (1876), p. 264/80. *Sur la séparation des liquides mélangés.* }*52* ♦ 22{. **[*131*]

b) (5) 14 (1878), p. 305/44. *Sur les forces élastiques des vapeurs émises par les mélanges de deux liquides.* }*38* ♦ 13; *41* ♦ 24{ 104, 107, 523/4, 528, 531, 533, 535, 2040. **[*132*]**

2. Comptes rendus de l'Académie des sciences (Paris) :

a*) 81 (1875), p. 815/7. (Titre de *131*). }*52* ♦ 22{. 2040. **[*133*]

b) 86 (1878), p. 592/4. (Titre de *132*). }*38* à 13; *41* à 24{. *2040.* [*134*]

Dühring (Eugen) [Berlin, 12. I. 1833]. — *Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie*, 1. Folge, Leipzig 1878. [VIII. 145 p.; gr.-8°; 3 M.]. [*134a*]

Duhem (Pierre Maurice Marie) [Paris, 10. VI. 1861/1916. IX. 24 (1)]. — 1. *C. R.* 102 (1886), p. 1449/51. *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles.* }7 à 8; *35* à 22{. **[135]**

2. Annales scientifiques de l'École Normale supérieure (Paris) :

a) (3) 4 (1887), p. 9/60. (Titre de *135*). Partie. p. 1/35. }2 à 1; 7 à 8; *10* à 18; *35* à 22; *64*, 13, 22, à 28{. *1708.* **[136]**

b) (3) 6 (1889), p. 153/6. *Quelques remarques sur les mélanges de substances volatiles.* }7, 8, à 8; *10*, à 8; *35* à 22; *38*, 1{. **[137]**

3. Travaux et Mémoires de la Faculté de Lille, 3 D (1894), Mém. n° 13. *Dissolutions et mélanges. 3e Mémoire. Les mélanges doubles.* }2 à 6; *23*, 23; *35* à 23; *38*, 1{. *1708.* **[138]**

4. Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux 1897, 4 p. [R. 17. VI]. *Théorèmes sur la distillation.* }*53* à 5{. **[139]**

5. The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) :

a) 1 (1897), p. 273/97. *Liquefaction of Mixtures of Two Gases.* **[140]**

b) 5 (1901), p. 91/112. Id. *Composition of the Liquid and of the Vapour.* **[141]**

6. *Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. — 4. Les mélanges doubles. Statique chimique générale des systèmes hétérogènes.* Paris 1899. [in-8°, 384 p.]. Partie. : livre VIII, chap. VII. (p. 194/221) (2). }7 à 8; *23*, 23, à 23; *35* à 23{. *1708.* **[142]**

7. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 8 (1891), fasc. 4 (du 11. XI), p. 337/9. [D. Lille, 11. VI]. *Über ein Theorem von J. Willard Gibbs.* (Trad. du manuscrit français, par W. Ostwald). **[143]**

b) 35 (1900), fasc. 4 (du 20. XI), p. 483. *Bemerkungen über eine Abhandlung des Herrn J. v. Zawidzki : Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische.* [*144*]

**c*) 36 (1901), fasc. 2 (du 8. II), p. 227/31. [D. Bordeaux, 3. XII. 1900]. *Über die Verdampfung eines Gemisches zweier flüchtiger Stoffe für den Fall, dass der eine Dampf sich dissociieren kann.* (Trad. du manuscrit français, par É. Bauer). }*42* à 3{. [*145*]

---

(1) Lors seulement de la correction des épreuves (c'est-à-dire avec un grand retard), nous apprenons, le cœur consterné, la disparition prématurée, en pleine force intellectuelle, de l'illustre savant, du puissant physico-mathématicien français. Au moment où, par une folie furieuse, le monde se déchire dans d'horribles luttes fratricides, la mort d'un tel homme a quelque chose de poignant. Lui aussi a combattu, mais dans une lutte silencieuse bien qu'acharnée, pour le bien général (je ne connais de grands hommes, dit Voltaire, que ceux qui ont rendu de grands services à l'Humanité), et ce conquérant de la Science s'est acquis une postérité immortelle. Que de variété dans ses recherches! Quelle clarté dans leur exposition! Sans parler de ses gigantesques travaux historiques, il n'est guère de chapitre de la physique mathématique à laquelle Duhem n'ait apporté de contributions d'un caractère magistral. Mais ce qui porte peut-être la marque la plus profonde de son originalité, ce sont ses études de mécanique chimique, qui suffiraient à sa gloire. Quelle puissance dans l'exécution! Avec la mort de Duhem, ce que nous perdons ce sont les espoirs infinis, les découvertes de demain, que celles d'hier semblaient nous promettre. Devant un talent aussi éminent, le chauvinisme et les petites jalousies nationales doivent se taire. Des travaux qui excitent tant d'enthousiasme et d'admiration relient entre elles les races humaines, divisées à tant de points de vue. Que l'orgueil des nationalités se manifeste à son gré dans l'Histoire sociale et fasse honneur à un seul peuple de la gloire qu'un homme s'est acquise par de belles actions — soit; cette gloire est restreinte, en effet, comme le but qu'elle atteignit. Mais l'Histoire de la Science, considérant l'esprit humain dans l'ensemble de ses œuvres, ne saurait admettre un préjugé démenti par le caractère d'universalité qui distingue le génie. Les faits du savoir, comme les intelligences dont ils émanent, appartiennent à l'Humanité. C'est pourquoi la mort d'un géant comme Duhem est un désastre que doivent ressentir douloureusement tous les hommes de science, de quelque nationalité qu'ils soient.

(2) N'est-il pas déconcertant qu'un tel ouvrage, faisant époque dans l'histoire de la Science, soit introuvable dans la capitale de la Belgique? Il manque à l'Université, où on ne le connait pas! La Bibliothèque Royale prétend (février 1917) qu'elle «n'a jamais acheté le tome IV»! N'a-t-elle pas eu le temps, depuis 1899, ou bien les trois premiers volumes doivent-ils suffire?

Une bibliothèque nationale ne devrait-elle pas posséder les ouvrages principaux des savants les mieux accrédités et les plus incontestablement éminents, dût-elle se priver de livres... que nous nous dispenserons de qualifier? Les plus importants Répertoires systématiques, les Tables de la plupart des périodiques scientifiques, le *Richter*, l'*Encyclopédie des Sciences mathématiques* (du moins les 10 ou 12 fascicules parus depuis 1914) y font défaut! Et que dire du catalogue? Le plus élémentaire bon-sens n'indique-t-il pas qu'il faudrait une fiche par ouvrage et réciproquement? Or, s'il y a très souvent plusieurs fiches pour une même édition, beaucoup de livres (acquis depuis longtemps) sont sans fiche et il y a énormément de fiches veuves d'ouvrages; ces dernières sont conservées précieusement (une demande de leur suppression souleva des tempêtes d'indignation!) et ne peuvent porter aucun signe qui permette au lecteur ou aux employés de les reconnaître (et d'éviter ainsi de grandes pertes de temps), le catalogue devant indiquer exclusivement ce que la Bibliothèque a eu... et non ce qu'on y a laissé. Des volumes restent en prêt pendant 24 mois (au lieu de 15 jours)! On ne se figure pas la négligence et le gâchis qui règnent là, et dont nous n'avons pu ici donner incidemment qu'une bien pâle idée. Il est inimaginable combien sont pénibles, dans la capitale, de sérieuses recherches bibliographiques sur un sujet scientifique.

d) Id. p. 605/6, fasc. 5 (du 2. IV). *Über die Verdampfung binärer Gemische.* }*36*, 23{. [*146*]

8. *Thermodynamique et Chimie. Leçons élémentaires à l'usage des chimistes.* Paris, 1902. [IX, 496 p.: in 8°]. [Préface D. 2. 1]. Partic. p. 252/65, *350 4. }*34*, 12, ♦ 8{. *107*, *524*, *2039*. [*147*]

2e éd. : *Thermodynamique et Chimie. Leçons élémentaires. Seconde édition, entièrement refondue et considérablement augmentée.* Paris 1910 [XII, 579 p.: in 8°]. [D. 6. 1]. Partic. p. 265/76, 376 86. }*34*, 12, ♦ 8{. [*148*]

Trad. anglaise : *Thermodynamics and Chemistry. A non-mathematical Treatise for Chemists and Students of Chemistry. Authorized translation by Georg* K. Burgess. New-York. Londres, 1903. }*34*, 12, ♦ 8{. [*149*]

Dunphy. — *Voir* Rosanov.

***Dunstan** (Albert Ernest) [Sheffield, 1878]. — *Z. ph. Ch.* 51 (1905), fasc. 6 (du 9. V), p. 732/40, 2 fig. [D. Islington, XII. 1904]. *Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen.* }*64*, 28{. [*150*]

***Dupré** (August) [Mainz, 6. IX. 1835]. — 1. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 162 (1872), p. 331/51. *On the specific heat and other physical characters of mixtures of methylic alcohol and water, and on certain relations existing between the specific heat of a mixture or solution and the heat evolved or absorbed in their formation.* (Trad. allemande : *153*). Partim. }*18*,4; *64*, 23{. 523. [*151*]

2. Proceedings of the Royal Society of London (2) 20 (1873), p. 336/42. (Résumé de *151*). }*18*, 4 = *64*, 23{. 523. [*152*]

3. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 148 (1873), p. 236/44. (Trad. allemande de *151*). }*18*,4 = *64*,23{. 523. [*153*]

***Dupré** (August), **Page** (J. M.). — *Ann. Ch. Ph.* (4) 23 (1871), p. 77 8. *Sur les propriétés des dissolutions aqueuses d'alcool.* Partim. } {. *524*. [*154*]

Easley. — *Voir* [*519*.*20*].

***Eberbein** (L.). — Die Deutsche Essigindustrie (Berlin) 9 (1905), p. 41 2, 49/50. (R. 10. et 17. II.). *Über Versuche eines Trennung von Aldehyd, Aceton und Essigsäure durch fraktionierte Destillation.* } {. 2195. [*155*, *155a*]

Ebersole (Morris R.). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 5 (1901), f. d'avril, p. 239/55 [D. II. 01]. *Minimum Boiling Points and Vapour Compositions*, II. }*19*,10{. *666*, 1095, 1115, 1430, *1768*, *2107*. [156]

Emo. — *Voir* Pagliani. [*432*].

Erdmann (Hugo). — 5. International. Kongress für angewandte Chemie 1, Berlin 1904, p. 474 6. *Bemerkungen über Fraktionierung verflüssigter Gemische und Temperaturmessungen bei der Siedepunktbestimmung verflüssigter Gase.* [*157*]

***Erlenmeyer** (Richard August Carl Emil) [Wehen (Wiesbaden), 28. VI. 1825]. — *Ann. Ch. Pharm.* (2) 50 [*126* de la coll.] (1863), p. 305/10. *Über Propylverbindungen.* Partic. p. 307. } {. *525*, *2049*. [*158*]

Evans (P. N.). — Journal of Industry and Engin. Chemistry (Easton, Pa.) 8 (1916), p. 260/2, fasc. de mars. [D. 22. XII. 1915]. *Point d'ébull. et point de condens. de mélanges d'alcool et d'eau.* [En anglais]. } {. *524*. [*159*]

Everitt (Ch.). — The Encyclopaedia Britannica, 11e éd., t. 8, Cambridge 1910. *Distillation* (p. 320). [*160*]

***Faucon** (A.). — *Ann. Ch. Ph.* (8) 19 (1910), p. 70/152 (fasc. janv.). *Recherches sur les mélanges d'eau et d'acides gras.* } {. 107, *2040*. [*162*]

Faust (Otto). — 1. *Z. ph. Ch.* 79 (1912), fasc. 1 (du 20. II), p. 97/123. [D. et R. 5. XII. 1911]. *Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die Verwandtschaft für innern Reibung von Flüssigkeiten mit ihrer Dampfdruck.* }*18*,17{. *1047*, 1235, 1437, 1726, 2015, *2046*, 2107. [*163*]

2. *Voir* Beckmann [*24*].

Findlay (Alexander) [Johnshaven (Écosse), 24. IX. 1874]. — 1. *Z. ph. Ch.* 69 (1909), p. 203/17. *The Viscosity of Binary Mixtures at their Boiling Points.* Passim. }*18* ♦ 8{. *319*, *346*, *353*, 1430, 2107. [*164*]

Finnemore. — *Voir* Wade [*676*.*9*].

* **Flavickij** (Flavian M.). — Žurnal fiziko-chimičeskago Obščestva. Chim. častĭ. 39 (1907), proc.-verb. :

a) p. 665/6. *O ponizenii temperatury kipěnija rastvorennych veščestv v ich naibole letučich rastvorach.* [Sur l'abaissement de la temp. d'ébullition des substances dissoutes dans les dissolvants plus volatils]. [*165*]

b) p. 666/7. *O povyšenie uprugosti para amilena i muraveinago metila v ich euzeističeskom rastvore.* [Sur l'élévation de la temp. d'ébullition de l'amylène et du formiate M. dans leur solution euzéistique]. [*166*]



***Fontein** (F.). — *Onderzoekingen in verband met de afscheiding van foezelolie met alcoholische vloeistoffen.* Proefschrift, Delft 1909. [152 p.; in-8°; fig.]. Partim. **[167]**

***Foote** (Harry Ward), **Scholes** (Samuel Ray). — The Journal of the American Chemical Society (New York) 33 (1911), p. 1309/26. *The Vapour Pressure of Hydrates, Determined from their Equilibria with Aqueous Alcohol.* Partic. p. 1323. } {. *524.* **[168]**

Forster (Martin Onslow) [Londres, 1872], **Withers** (John Charles). — *J. Ch. S. T.* 103 I (1913), p. 266/9. *Vaubel's supposed Phenyldi-imine.* }*33*, 24{. *994.* **[169]**

Fortey. — *Voir* Young [*716*, *23*].

Friedel (Charles) [Strasbourg, Als., 12. III. 1832/1898. IV. 19, Montauban]. — 1. *C. R.* 81 (1875) :

a) p. 152/5 [19. VII]. *Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique.* Partim. }*30* ♦ 15; *32* ♦ 19{. *2042.* **[170]**

b) p. 236/8 [2. VIII]. *Sur les combinaisons moléculaires.* Partim. }*30* ♦ 15{. **[170a]**

2. Bulletin de la Soc. chim. Paris (2) 24 (1875, II), p. 160/9. (= *170*/*a*). }*30* ♦ 15; *32* ♦ 19{. *2042.* **[171]**

***Gadaskin** (D. D.). — Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častĭ :

a) 40 (1908), procès-verb., p. 1612. *O metodach razdělenija blizkokipjaščich židkosteĭ v laboratornoĭ praktikě putem peregonki.* [Sur une méthode pour séparer les liquides à points d'ébullition voisins, à l'aide d'une distillation pratique de laboratoire]. **[172]**

b) 41 (1909), fasc. 1, p. 66/80. (Titre de *172*). **[173]**

Gadaskin (D. D.), **Makoveckij** (A. E.). — Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častĭ. 41 (1909), fasc. 8, p. 1160/3. *Polučenie nerazdělinokipjaščeĭ směsi s maksimumom uprugosti putem destilljacin.* [Obtention d'un mélange à point d'ébullition fixe et à tension de vapeur maximée, par voie de distillation]. } {. *1712.* **[174]**

Gahl (Rudolf Adolf Richard) [Berlin, 27. V. 1875]. — *Z. Ph. Ch.* 33 (1900), p. 178/214, fasc. 2 (du 17. IV. 1900). *Studien zur Theorie der Dampfdrucke.* [Dissertation, Göttingue 1900]. — Partic. p. 188/95, 206/12. }*27* ♦ 16; *40*,3; *41* ♦ 5; *51*,14{. **[175]**

Gardner (John A.). — *Ber.* 23 (1890), p. 1587/94. [R. 24. V.]. *Über Verbindungen tertiärer Amine mit Essigsäure und deren Homologen.* }*31* ♦ 13{. 2011/2, 2014, 2016, 2018, 2043/4, 5, 2046/7, 2048. **[176]**

Gay (L.). — C. R. de l'Académie des Sciences de Paris :

a) 149 (1909), p. 670/2. [26. X]. *Tensions de vapeurs des liquides. Démonstration nouvelle et généralisation de la formule de Duhem-Margules.* }*12*, 24{. **[177]**

b) 151 (1910), p. 612/6 [3. X]. *Équilibre osmotique de deux phases fluides.* Partic. p. 614/6. }*16*,4{. **[178]**

Gay-Lussac (Louis-Joseph) [St-Léonard, Limousin, 6. XII. 1878/1850. V. 9, Paris]. — 1. *Ann. Ch. Ph.* (2) 49 (1832), p. 393/6. *Sur le Degré d'ébullition de deux liquides mélangés, sans action l'un sur l'autre.* (Trad. allemande : *180*). }2,4, ♦ 18{. **[179]**

2. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 25 (1832), p. 498/501. (= *179*, en allemand). }2, 4, ♦ 18{. **[180]**

Gerber (O.). — Dissertation, Iena, éd. Wolfenbüttel 1892. *Über die Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen.* }*37* ♦ 20; *41* ♦ 23{. 104, 528, *2040.* **[181]**

***Gerlach** (Gustav Theodor) [Freiberg, 27. III. 1827]. — 1. Zeitschrift für analytische Chemie 24 (1885) :

a) p. 110/2. [Compte-rendu]. 539. **[182]**

b) p. 487/533. *Ueber Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.* (= *184*). } {. *524*, 539, 782, *2038*. **[183]**

2. Die Chemische Industrie (Berlin) 13 (1885?), p. 240/6, 273/85. (= *183*). } {. *524*, 539, 782, *2038*. **[184a]**

German. — *Voir* Tower [*628*].

Gerrits (Gerardus Cornelis). — 1. *Bepaling van px-lijnen bij binaire mengsels volgens de methode van het brekend vermogen.* [Sur la détermination des lignes *px* des mélanges binaires, d'après la méthode du pouvoir réfringent]. Proefschrift, Amsterdam 1904. [83 p. in-8°]. 1005, 1115. **[185]**

2. *Versl. Amst.* 13 (1904/5), p. 156/67 (1 pl.). *Px-lijnen van mengsels van aceton en aethylaether en van tetrachloorkoolstof en aceton by 0°C.* (Trad. anglaise : *187*). } {. 1005, 1115. **[186]**

3. *Proc. Amst.* 7 (1904/5), p. 162/73 (1 pl.). *On px-Curves of Mixtures of Acetone and Ethyl Ether and of Carbon Tetrachlorid and Aceton by 0° C.* (Trad. de *186*). } {. 1005, 1115. **[187]**

***Gibbs** (Josiah Willard) [New Haven, 11. II. 1839/28. IX. 1903, N. H.]. — 1. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences (New Haven) 3 (1874/8), éd. 1878, p. 108/248, 343/524 [1876]. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances.* Partim. }7 ♣ 17{. [*188, 188a*]

2. *Thermodynamische Studien.* Leipzig 1892 [409 p. in-8°]. (Trad. de l'anglais, par W. OSTWALD). Partic. p. 118. }2 ♣ 16; 7, 18, ♣ 18; *13*, 5{. [*189*]

3. *Equilibre des systèmes chimiques*, Paris 1899. [XII + 212 p.; in-8°]. (Trad. de l'anglais par H. LE CHATELIER]. Partim. }7 ♣ 18{. [*190*]

Glashan (J. C.). — The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine (Londres) (4) 45 (1873 I), fasc. 300 (d'avril), p. 273/6 (art. XXXV) [D. 24 II.]. *On Fractional Distillation.* }*53* ♣ 4{. [*191*]

***Goldhammer** (Dmitri A.). — Izvěstija fiziko-matematičeskago Obščestva pri Imperatorskom Kazanskom Universitetě [Bulletin de la Société physico-mathématique de l'Université impériale de Kazan] 14 (1904), fasc. 2, p. 99/117. *O prirode židkago vozduha.* [Sur la nature de l'air liquide]. Partim. [*193*]

Goldschmidt (Heinrich) [Prague, 4. XII. 1857], **Constam** (Emil Joseph) [Zurich]. — *Ber.* 16 (1883), p. 2976/81. [R. 21. XII.] *Über Pyridinbasen der Steinkohlentheers.* Partim. }*31* ♣ 11{. 317, *1726*. [*194*]

Golodetz (Abram) [A Hambourg]. — 1. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. časti. 43 (1911), p. 1041/60. [R. 21. X]. [*Sur de nouveaux procédés pour fractionner les mélanges liquides à points d'ébullition voisins et les mélanges à point d'ébullition fixe*]. (Russe. — Trad. allem. : *198*, *a*, *b*). }*62*, 12{. *127*, *132*, *303*, *416*, *658*, *1324*, 1912, 2206, 2276, 2302, 2372. [*195*]

*2. Die chemische Industrie (Berlin) 35 (1912), p. 102/8, 141/5. [15. II]. *Über die fraktionierte Destillation im Laboratorium und über neue Rektificationsapparate.* [Mitteilung des Polytechnikums zu Kiev, 1911]. [*196,a*]

*3. *Z. ph. Ch.* 78 (1912), f. 6 (du 13. II), p. 641/56. [R. 28. X. 11]. *Über fractionierte Destillation mit Wasserdampf.* } {. 906. [*197*]

4. Chemiker-Zeitung (Cöthen) 36 (1912), p. 273 I/4 I (n° 31, du 12. III), p. 297/8 (n° 33, du 15 III), p. 302 II/4 I (n° 34, du 19. III). *Über neue Verfahren zur Trennung von nahesiedenden oder ungetrennt siedenden Flüssigkeitsgemischen.* (Trad. de *195*). }*62*, 12{. Voir [*195*]. [*198, a, b*]

Golodetz (A.), **Benedix** (Bernhard). — Patente, Kl. 12a. Nr 286425. Du 22. XI. 1911. [10. VIII. 1915]. *Verfahren zum Trennen von organischen konstant siedenden Flüssigkeitsgemischen oder von solchen, die Komponenten mit nahe bei einander liegender Siedepunkten enthalten.* }*62*, 12{ *269*, 998. [*199*]

***Gore** (Georg). — 1. The Journal of the Chemical Society of London (2) 7 [= 22 de la coll.] (1869), p. 368/406. *On Hydrofluoric Acid.* (= *201*). } {. *2034*. [*200*]

2. Philos. Transactions of the Royal Society of London 159 (1869), p. 173/200. (= *200*). *2034*. [*201*]

Extraits dans plusieurs périodiques.

Graetz (Leo) [Breslau, 1856]. — *Verdampfung und Kondensation gemischter Flüssigkeiten*, dans : WINKELMANN, *Handbuch der Physik*, Leipzig 1906, p. 1143/60. [*202*]

Guglielmo (Giovanni) [Sassari, 1853]. — Atti della R. Accademia der Lincei. Rendiconti. [Cl. mat. scienze naturali] (Rome) (5) 1 (1892) :

a) p. 242/9. *Sulle tensioni parziali e sulle pressioni osmotiche delle miscele di due liquidi volatili.* Partim. }*37* ♣ 19{. 1246, 1659, *1680*, 2153. [*203*]

b) Id. p. 294/8. Id. }*37* ♣ 19{. 1659, *1680*, 2153. [*204*]

Gupta. — *Voir* Jana.

Guthrie (Frederick) [Londres, 15. X. 1833/1886. X. 21, L.]. — The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine (Londres) (5) 18 (1884, II), art. 57, p. 495/517 [Lu. 8, XI]. *On some Thermal and Volume Changes attending Mixture.* }*3*, 21; *16*, 23; *19* ♣ 20; *30*, 23; *46* ♣ 5; *49*, 21{. 258, *346*, *515*, 523, 639, 659, 782, 947a, *948*, 1170, 1244, 1414, 1417, *1657*, 1659, *1680*, *1708*, 1770, 1859, 1899, *1935*, 1937, 2153. [205]

Hacker (Carl). — 1. *Über die Änderung der Dampfspannung von wässerigen Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur.* Dissertation Kiel 1912. [28 p.; gr. 8°]. } {. *2038*. [*206*]

2. Annalen der Physik (Leipzig) (4) 39 (1912), p. 1338/49. (Titre de *206*). } {. *2038*. [*207*]

Halban (Hans von). — *Z. ph. Ch.* 84 (1913), fasc. 2 (du 18. VII), p. 129/59. 2 fig. [D. Würzburg, V, 1913; R. 8. V.]. *Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik.* II. Partie. p. 139 et s. } {. *1220*, *1426*. [*208*]

***Hämmerle** (Lorenz). — 1. Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der Kaiserlichen Akademie der



Wissenschaften (Vienne) 59 II (1869), p. 862/72. *Über die Siedepunkte der Schwefelsäurehydrate unter verschiedenem Drucke.* } {. 2038. [209]

2. Der Naturforscher (Berlin) 2 (1869), p. 402. (Titre et résumé de *209*). } {. 2038. [210]

Hansen (Christian Johannes). — *Destillation*, dans : Weyl (Th.), *Die Methoden der organischen Chemie* 1, Leipzig 1909, p. 245/88. Partim. [211]

Hartman (Charles Marie Antoine) [Middelbourg. 14. XI. 1865]. — 1. Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden, nº 43, 1898/9. }*3* ♦ 12; *39* ♦ 15; *43* ♦ 8{. 1999, 2003. [212]

*2. *Versl. Amst.* : a) 6? (1898) [25. VI]. b) 9 (1900/1), p. 60 et suivantes. [212a, b]

*3. Inaugural-Dissertation, Leyde 1899 [105 p. in 8º]. *Metingen omtrent de dwarsplooi van het ψ-vlake van van der Waals bij mengsels van chloormethyl en koolzuur.* }*39* ♦ 15{. 2042. [213]

*4. The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 5 (1901), p. 425/98 (oct.). *On the First Plait in van der Waals's Free Energy Surface for Mixtures of Two Substances.* Partic. ch. III? }*39* ♦ 15,7{. 1999, 2003. [214]

Haywood (John Kerfood). — 1. The Journal of Physical Chemistry : **a*) 1 (1897), p. 232 et suiv. [216]

b) (1899), p. 317/27. [D. 26. VII]. *Some Boiling Point Curves.* }27 ♦ 6; *28*, 7{. 238, 269, 270, 312, 346, 523, 525/6, 528, 782, 1005, 1059, 1115, 1173, 1659, 1921, 2107. [217]

*2 Science (New York) (S) 9 (1899), p. 751/2. (Résumé de *216*). [218]

3. The Journal of the American Chemical Society (New York) 21 (1899 II), f. 11 (nov.), p. 994/1001. [D. 10. VII; R. 9. XI]. *Some Boiling-Point Curves.* Paper II. (= *217*). }27 ♦ 6; *28*, 7{. 238, 319, 658, 776, 1095, 1417, 1430, 1937. [219]

Hecht (Otto). — Verhandlungen der physikal-medicin. Gesellschaft in Würzburg (2) 14 (1880), Sitzgsberichte, 5. V. 1879, p. XXVIII-XXIX. *Zur Theorie der fractionirten Destillation* }*55* ♦ 15{. 109. [220]

Hill (Thomas Henry). — 1. *Proc. Ch. S.* 28 (1912), p. 290. (Titre de *220b*). [220a]

2. Journal of the Chemical Society. Transactions. (Londres). 101 III (1912), p. 2467/70 (art. 258). *Properties of Mixtures of Ethyl Alcohol, Carbon Tetrachloride, and Water.* } {. 353, 2249. [220b]

Hirsch (Alcan).— Journal of Industry and Eng. Chemistry (Easton) 2 (1910), p. 409 s. }*53* ♦ 4{. 524. [221]

Hock. . — *Voir* Schulze (A.) [*591*].

Holley (Clifford Dyer). — The Journal of the American Chemical Society (New York) (Easton, Pa.) 24 (1902, I), fasc. de mai, p. 448/57 [D. 19. V. 01; R. 24. I]. *Liquid Mixtures of Minimum Boiling-Point.* }7, 2; *24* ♦ 16{. 416, 23, 42, 46, 52a, 53a, 56; 542, 94, 99; 1324/5, 34, 45/6; 1453, 1738, 43. [222]

Holley (C. D.), **Weaver** (J. T.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) 27 (1905, II), fasc. de sept., p. 1049/57 [R. 10. VI]. *Liquid Mixtures of Minimum Boiling-Point.* }7, 2{. 71, 305, 316, 323, 331, 350, 357, 366, 405, 408, 412, 429, 436, 450, 454, 587/9, 926, 1002, 1189/90, 1323, 1430, 1435. [223]

***Hollmann** (Reinhard Friedrich) [17. V. 1877 (A. St.), Dorpat]. — 1. *Z. ph. Ch.* :

a) 37 (1901), fasc. 2 (du 17. V), p. 193/213, 8 fig. [D. III]. *Über die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhydrate.* }*35* ♦ 7{. [224]

b) 43 (1903), fasc. 2 (du 3. IV), p. 129/59, 5 fig. [D. XII. 02]. *Physikalisches und natürliches Gleichgewicht zwischen den Modifikationen des Acetaldehyds. I.* Partic. p. 139. [225]

2. *Versl. Amst.* 8 (1901/2) [sept. 1902]. [226]

Homfray (Melle Ida Frances). — 1. *Pr. ch. S.* 21 (1905), p. 225/6. *Molecular Refractions of Some Liquid Mixtures of Constant Boiling-Point.* }27 ♦ 6; *28*, 7{. 769, 875, 1059, 1718, 2040. [227]

2. *J. Ch. Soc. Tr.* 87 II (1905), fasc. de sept., p. 1430/43. (Titre et développement de *227*). }*30*, 20; *31* ♦ 24{. 769, 275, 1059, 1718, 2040. [228]

Howard (David). — The Chemical News (Londres) 23 (1871), p. 139. *Siedepunkt eines Gemisches von Amylalkohol mit Wasser.* } {. 533. [229]

***Hubbard** (J. C.). — 1. The Physical Review (Lancaster, Pa.) 30 (1910), f. 2 (févr.), p. 284 [R. 28. XII. 09]; f. 6 (juin), p. 740/65, 7 fig., tables [D. III, 1910]. *Physical Properties of Binary Liquid Mixtures.* (Trad. allem.: *231*). } {. 127, 1047, 1295, 1430, 1682, 2107. [230]

2. *Z. ph. Ch.* 74 (1910), fasc. 2 (du 9. VIII), p. 207/32, 7 fig. [D. III; R. 5. IV]. *Physikalische Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemischen.* (Trad. de *230*, par W. Neumann). } {. 127, 1047, 1295, 1430, 1682, 2107. [231]

Isambert (Nicolas Ferdinand Irénée). — 1. *C. R.* 98 (1884), p. 1327/30. *Sur les tensions de vapeur des mélanges liquides.* [232]

2. Il Nuovo Cimento (Pise) (3) 16 (1884), p. 139/41. Id. [233]

Jackson (David Hamilton), **Young** (Sydney). — 1. *J. Ch. S. T.* 73 (1898), p. 922/8. [D. XII. 98]. *Specific Gravities and Boiling Points of Mixtures of Benzene and Normal Hexane.* Partim. } {. *1902.* [234]

2. *Pr. Ch. S.* 14 (1898/9), nº 198, p. 176/7 [3. XI. 98]. (Même titre). } {. *1902.* [235]

3. The Chemical News (Londres) 78 (1898), p. 262. (Résumé de *234*). } {. *1902.* [236]

Jacobsen (J. P.). — Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi (Copenhague) 3 (1898), p. 288/93. *Damptrijk over vandige Aethylätherlösninger.* [Tv. des solutions aqueuses de l'éther éthylique]. }*24* ♣ *20*{. *1708.* [237]

Jana (Sarat Chandra), **Gupta** (Jitendra Nath Sen). — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) 36 (1914), fasc. janv., p. 115/8. [R. 26. X. 13]. *The Relations between the Boiling Point and Composition of a Mixture of Ethyliodide and Ethyl Alcohol.* } {. 351. [238]

***Jellinek** (Karl).— *Lehrbuch der physikalisch. Chemie* 1, Stuttg. 1914. [XXXVI + 732 p.; 8º]. Partim. [238a]

Jöhnsson (P.). — 1. Acta Universitatis Lundensis 24 (1887/8). *Über die Dampfspannung im Allgemeinen und besonders über Flüssigkeitsgemischen.* [Suédois]. Partim. } {. 580. [239]

2. Lunds Universitets Årsskrift 1 (1888/9), Mém. nº 25. *Über die Dampftension der Flüssigkeitsgemischen.* II. [Suédois]. } {. 523, 580. [240]

***Johnston** (Samuel M.). — 1. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 25 (1905), p. 952/66. *Note on the Boiling Points of Aqueous Solutions.* [241]

2. Transactions of the Royal Society of Edinburgh 45 (1907), p. 855/84. *The Boiling Points and Freezing Points of Concentrated Aqueous Solutions and the Question of the Hydratation of the Solute.* [242]

Jonker (Willem Peter Andries). — *Z. ph. Ch.* 66 (1909), p. 300/6. [D. XII. 08; R. 4. I. 09]. *Notiz über Schmelz- und Siedekurven in einem binären System.* Partim. }35 ♣ 10{. [243]

***Jorissen** (Willem Paulinus) [1869]. — Chemisch Weekblad (Amsterdam) 11 (1914), p. 964/71 [31. X.]. *Dampfdrucke in ternären Systemen.* [Hollandais]. [244]

***Kahlbaum** (Georg Wilhelm August) [Berlin, 8. IV. 1853]. — 1. *Studien über Dampfspannkraftsmessungen.* Bâle 1893 [315 p.]. Partim. } {. 1, *6*, 104, *2040.* [245]

1a. Même titre. Bâle 1897 [221 p.]. Partim. [246]

2. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel 9 (1893), 9 p. (Même titre). [247]

3. Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte (éd. Leipzig) 75? (1894), Vienne [D. 27. XI]. 3 p. *Weitere Studien über Dampfspannkraftsmessungen.* [248]

4. *Z. ph. Ch.* 13 (1894), fasc. 1 (du 16. I), p. 14/55. [D.: Bâle, 18. X. 96]. *Studien über Dampfspannkraftsmessungen. I.* Partie. p. 49 et suiv. } {. 104, 1718, *2040*, 2193. [249]

***Kamerlingh Onnes** (Heicke) [Groningen], **Keesom** (W. H.). — Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, mit Einschluss ihrer Anwendungen (Leipzig), tome V, vol. 1, p. 615/945 (art. V. 10), 1912. *Die Zustandsgleichung.* Passim, notamment : p. 851/5, 917/9. [249a]

Kassel. — Voir [*128*]. **Katz.** — Voir [*267*].

***Keesing** (A.). — *Pr. Amst.* 11 (1908/9), p. 394/7. *On plait-point temp. of the system water-phenol.* [250]

***Khanikov** (de), **Luginin** (Vladimir Fëdorovič) [Moscou, 2. VI. 1834]. — *Ann. Ch. Ph.* (4) 11 (1867), p. 412/33. *Expériences pour vérifier la loi de Henry et Dalton sur l'absorption des gaz par les liquides.* } { 1721, 1991. [251]

***Kirchhoff** (Gustav Robert) [Königsberg i. P., 12. III. 1824-1887. X. 17, Berlin]. — *Ann. Ph. u. Ch.* :

a) (2) 103 (1858), p. 454 et s. [*Ges. Math. Abhandl.*, Leipzig 1882]. }*16* ♣ 19 = *64*, 22, 32; *17* ♣ 7{. [252]

b) (2) 104 (1858), p. 485 et suiv. [*Id.*]. }*16* ♣ 19 = *64*, 22; *47* ♣ 7; *64*, 22, 32{. [253]

c) Id., p. 612/21. *Über die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure.* } {. *2038.* [254]

d) (2) 106 (1858), p. 322/5. *Erwiderung auf die Bemerkungen* [*694*] *des Herrn Wüllner.* } {. 2038. [255]

***Knietsch** (Rudolf Theophil Joseph) [Oppeln, 13. XII. 1854]. — *Ber.* 34 (1901), p. 4069/115. *Über die Schwefelsäure und ihrer Fabrication nach dem Contactverfahren.* Partie. p. 4110. } {. *2038.* [256]

Kohnstamm (Philipp Abraham). — 1. *Z. ph. Ch.* :

a) 36 (1901), fasc. 1 (du 22. I), p. 41/62, 11 fig. *Über Dampfdrucke binärer Gemische betrachtet im Lichte der Theorie von van der Waals.* }*4*, 12; *35*, 14; *36*, 21; *37* ▲ 17; *38* ▲ 11; *39* ▲ 7; *40*, 2, ▲ 1; *44* ▲ 10, 1; *45* ▲ 19; *46*, 6; *51*, 3{. *105*, 1430. **[258]**

b) 75 (1910), f. 5 (27. XII.), p. 327/51. [R. 8. X.]. Id. II. }*22*, 10; *35*, 14, 23; *44* ▲ 1; *46*, 7; *51*, 3{. **[259]**

2. *Experimental Investigations based on the Theory of van der Waals.* Dissertation. Amsterdam, 1901. }*46*, 7; *53*, 11, ▲ 4{. 1181, 1430, 2153. **[260]**

3. *Versl. Amst.* : *a*) 9 (1900/1), p. 1022 et suivantes. **[261]**

b) 17 (1908/9), p. 670/84, 8/21, 1029/36. (En hollandais; trad. anglaise : *263*, française : *265*). **[262]**

4. *Proc. Amst.* : *a*) 11 (1908/9), p. 599/614, 799/812, 906/13. (= *262*, en angl.). *b*) 13 (1910/1), p. 865 s. **[263/4]**

5. *Arch. Néerl.* (2) 15 (1910), p. 193/233. *Sur l'allure des isobares dans les mélanges binaires.* (Trad. française de *262*; trad. anglaise : *263*.) **[265]**

6. *Voir* van der Waals [*673*].

Kohnstamm (Ph. Abr.), **Dalfsen** (Berend Martinus von). — *Proc. Amst.* 4 (1901/2), p. 156/9. *Vapour Tensions of Mixtures of Ether and Chloroform.* — Cf. *Versl. Amst.* — }*49* ▲ 25{. 2153. **[266]**

Kohnstamm (Ph. Abr.), **Katz** (J. R.). — *Proc. Amst.* 15 (1912/3), p. 96/113. *Vapour Pressure Lines of Binary Systems with widely Divergent Values of the Vapour Pressures of the Components.* }*46*, 8; *51*, 3{. **[267]**

Kohnstamm (Ph. A.), **Timmermans** (Jean) [Bruxelles, 1882∞]. — 1. *Versl. Amst.* : *a*) 13 (1904/5), p. 872 et suivantes. }*23* ▲ 11{. 1620. **[268]**

b) 19 (1910/1), p. 1022/38. *Over dampdrukken in binaire stelsels bij gedeeltelijke mengbaarheid der vloeistoffen.* Partic. p. 1030. (Trad. anglaise : *270*). }*23* ▲ 11{. 964, 966, 1617, 1620. **[269]**

2. *Proc. Amst.* 13 (1910/1), p. 865/80, 957. *On Vapour-Pressures in Binary Systems with Partial Miscibility of the Liquids.* (Trad. de *269*). }*23* ▲ 11{. 964, 966, 1617, 1620. **[270]**

Konoválov (Dmitri Petróvič) [10. III. 1856 (A. St.), Iekaterinoslav]. — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* : *a*) (3) 14 (1881), p. 34/52. *Über die Dampfspannungen der Flüssigkeits-Gemische I.* (Cf. *273*) }2, 25, ▲ 17, 16, 9; *4* ▲ 2; *5*, 14; *6*, 25, 7, 8; *10* ▲ 22; *30*, 19; *32*, 11; *33* ▲ 26; *46* ▲ 20{. 104, *5/7*, 8; 523/4, 28, *31*, 33; 1223, 1627, 1720, *2040*. **[271]**

b) Id. p. 219/26. Id. II. }*23* ▲ 24{. *1708*. *c*) (4) 10 (1903), p. 360 et suiv. } {. 1223, 1618/9, 1627. **[272a]**

2. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častĭ : *a*) 16 I (1884), p. 11/84 [1883]. *Ob uprugosti para rastvorov.* [Sur la tv. des mélanges liquides binaires]. (Développement en russe, de *271/2*) }*23* ▲ 24; *32*, 11; *33* ▲ 26; *46* ▲ 20{. 104, *105/7*, 108, 523/4, *531*, 533, 1223, 1627, *1708*, 1720, *2040*. **[273]**

b*) 35 (1903), f. 4, proc.-verb., p. 426/7. [Action des acides sur l'éther]. Russe, 191, 4; 223, 7/8, 963. **[274]

c*) 38 (1906), proc.-verb., p. 1173/4. *Ob izměnenii uprugosti para rastvorenii.* [*Sur la variation de la tv. dans le phénomène de dissolution*]. **[275]

d*) Id. ibid. p. 1282/3. *O vlijanii chimičeskoĭ prirody tela na izměnenija uprugosti para v rastvorě.* [Sur l'influence de la nature chimique des corps sur la tension de vapeur des dissolutions.] } {. *2049*. **[276]

e) 39 (1907), p. 54/78. *O vzaimodějstvii tel v rastvorě po dannym ich uprugosti parov.* (Trad. : *281*). Partim. }*31*, 10; *32*, 11 = *64* ▲ 12; *43*, 2; *48*, 20{. 68, 113, 162, 194, 1177, *1301*, 1430, 1627, 1730, 1763, 1838, 1901, 2053, 2055/7, *2107*. **[277]**

f) Id. p. 315/42. Id. II. (Trad. : *282*). Partim. }*30*, 19; *43*, 2{. 68, 113, 162, 194, 528, 1177, *1295*, *1301*, *1430*, 1730, 1763, 1838, 1901, 2053, 2055/7, *2107*. **[278]**

3. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin) 17 (1884), p. 1531/9. [R. 23. VI]. *Über unzersetzt siedende Lösungen.* }*10* ▲ 22{. *107*, *527/8*, 1720, 2040. **[279]**

4. *Ob uprugosti parov.* Dissertation, Petrograd 1884. (*271/2*, *279*). *527*, *1301*, 1430, 1627, 1726, 1901. **[280]**

5. Journal de Chimie physique (Genève, Paris) 5 (1907) :

a) p. 1/28 [D. 10-23. I]. *Sur l'action mutuelle des corps en dissolution, d'après les données de leurs tensions de vapeur.* I. (Trad. de *277*). Partim. }*31*, 10; *32*, 11; *43*, 2; *48*, 20{. 68, 113, 162, 194, 1177, *1295*, *1301*, 1430, 1627, 1763, 1838, 1901, 2053, 2055/7, *2107*. **[281]**

b) p. 237/62. [D. 4-17. II]. *Id.* II. (Trad. de *278*). Partim. }*30*, 19; *43*, 2{. 68, 113, 162, 194, 528, 1177, *1295*, *1301*, 1430, 1730, 1763, 1838, 1901, 2053, 2055/7, *2107*. **[282]**

***Korteweg** (D. J.). — 1. Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der Kaiserlichen Akademie der

Wissenschaften (Vienne) II. A. 98 (1889), fasc. de juillet, p. 1154 s. *Über Faltenpunkte.* (Trad. franç.: *284*). [283]

2. *Arch. Néerl.* (1) 24 (1890) : *a*) p. 57/98. *Sur les points de plissement.* (Trad. de *283*). [284]

b) p. 295/368. *La théorie générale des plis et la surface de van der Waals.* } {. *1708.* [284a]

Kreis (Hans). — Annalen der Chemie (Leipzig, Heidelberg) 224 (1884), p. 259/69. *Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fractionirten Destillation.* } {. 995. [285]

***Krulla** (Rudolf). — Chemiker-Zeitung (Cöthen) 35 (1911), n° 52 (du 2. V.), p. 471 II/2 II. *Die direkte Messung von Dampfdruckänderung und der Dampfdruckanalytische Nachweis von Verbindungen als Vorlesungsversuch.* } {. 926, *2095.* [286]

Kuenen (Johannes Petrus) [Leiden, 11. X. 1866]. — *1. Proefschrift, Leiden, 1892. *Metingen betreffende het opperylak van van der Waals voor mengsels van koolzuur en chloormethyl.* } {. 1999. [287]

*2. *Arch. Néerl.* : *a*) (1) 26 (1893), p. 355/422. *Mesures concernant la surface de van der Waals pour les mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle.* (Développement de *287*). [288]

b) (2) 1 (1898), p. 22/43. *Sur la condensation et les phénomènes critiques des mélanges d'éthane et de protoxyde d'azote.* [288a]

c) Id. p. 331/41. *Sur la condensation d'un mélange de deux gaz.* } {. 1999. [289]

3. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

**a*) 11 (1893), fasc. 1 (du 27. I), p. 38/48, 4 fig. *Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl.* (Extrait de *287/8*). } {. 1999. [290]

b) 24 (1897), f. 4 (du 31. XII), p. 667/96, 12 fig. [25. VII]. *Versuche über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe.* Partim. (Angl. : *295*). }*36*,4, ↑ 20{. *1886*, 1999, *2000*, *2003.* [291]

c) 37 (1901), fasc. 4 (du 18. VI), p. 485/9, 1 fig. *Gemische von Salzsäure und Methyläther.* (Trad., par E. Brauer, ex : *Arch. Néerl.*). }*36* ↑ 16{. *2042.* [292]

d) 41 (1902), fasc. 1 (du 13. VI), p. 43/51, 1 fig. *Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Caubet : « Über die Verflüssigung von Gasgemischen ».* }*36*, 17, 21{. 2004. [293]

4. The London, Edinburgh, and Dublin, Philosophical Magazine (Londres) :

a) (5) 40 (1895 II), p. 173/94. [Lu 24. V.]. *On the Condensation and the Critical Phenomena of Mixtures of Ethane and Nitrous Oxide.* Partic. p. 186 et suiv. (§ 24). }*36*, 4{. *1886, 2000, 2003.* [294]

b) (5) 44 (1897 II), p. 174/99 (art. XXVII) [Lu 25. VII]. *Experiments on the Condensation and Critical Phenomena of some Substances and Mixtures.* (Allemand : *291*). Partim. }*36*,4, ↑ 20{. *1886, 2003.* [295]

c) (6) 1 (1901 I), p. 593/8 (art. LVIII). *Mixtures of Hydrochloric Acid and Methylether.* } {. 1999. [296]

**d*) (6) 6 (1903 II), fasc. déc., p. 637/53 (art. LXXX). *On the Mutual Solubility of Liquids. II.* Partim. }*23* ↑ 12; *36* ↑ 19{. *515*, 519/20, 625/9, *630a*, *632*, *635*, 647/8, 947a/8, *1708*, *1722.* [297]

*5. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 21 (1897), p. 433/42. *On Ethane prepared from Ethyljodid and on the Properties of some Mixtures of Ethane and Butane.* } {. 1887, *2000.* [298]

6. Annalen der Physik und Chemie 1904. Festschrift für Boltzmann, p. 483/6. [D. 22. IX. 03. Impr. 20. II. 04]. *Zur Theorie der Destillation von Gemischen.* [299]

7. *Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von* Georg Bredig. — *Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation, von* J. P. Kuenen, Leipzig 1906. [XII + 244 p.; in-8°]. [Préface, 7. II.] Passim. }*4*, 21, ↑ 22; *7* ↑ 4/5; *16* ↑ 20; *20* ↑ 13/4; *23* ↑ 6; *24*, 24; *32* ↑ 25, 13; *34* ↑ 3; *35*, 4, 14, ↑ 25, 5; *36*, 10, ↑ 16; *37* ↑ 6; *38* ↑ 11; *39*, 25; *40* ↑ 14; *45* ↑ 21; *48*,7; *51* ↑ 16 {. 625/9, *1708.* [300]

8. Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden 125 (1912), p. 6 et s. } {. *630b.* [300a]

Kuenen (J. P.), **Robson** (W. G.). — 1. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine :

a) (5) 48 (1899), art. XVII, p. 180/203. *On the Reciprocal Solubility of Liquids. — Vapour Pressure and Critical Points.* (Trad. allemande : *303*). Partim. }*22*, 22; *23*, 11, ↑ 23{. 625/30, *1708.* [301]

b) (6) 4 (1902 II), fasc. de juill., art. X, p. 116/32. [D. 1. VII.] *Observations on Mixtures with Maximum or Minimum Vapour Pressure.* Partim. }*18* ↑ 10; *32* ↑ 14; *36* ↑ 11{. *528*, *2000*, *2107.* [302]

2. *Z. ph. Ch.* 28 (1899), fasc. 2 (du 3. III), p. 342/65, 8 fig. *Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdruck und kritische Punkt von Gemengen.* (Trad. de [*301*] par R. Luther). Partim. }*22*, 22; *23*, 11, ↑ 23{. 625/30, 1698, *1708*, 1721. [303]

***Küster** (Friedrich Wilhelm Albert). — *Z. ph. Ch.* 51 (1905), fasc. 2 (du 28. II), p. 222/42, 3 fig.

[D : XI. 04]. *Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an « festen Lösungen ». IV. Das Verdampfen der isomorphen Mischungen von p. Dichlorbenzol mit p. Dibrombenzol. Nach Versuchen von* G. DAHMER. [*304*]

***Kundt** (August) [Schwerin, 18. XI. 1839/21. V. 1894]. — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 140 (1870), p. 489/92. *Ein Versuch über das gemeinschaftliche Sieden zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.* }*2* ♣ 15{. 1635. [*305*]

2. [Bibliothèque Universelle et Revue Suisse]. Archives des Sciences physiques et naturelles (Lausanne) (2) 39 (1870), p. 148/50. (Trad. française de *305*). [*2* ♣ 15{. 1635. [*306*]

3. The London, Edinburgh and Dublin, Philosophical Magazine (Londres) (4) 40 (1870), II, f. 269 (de déc.), p. 463/4. *An experiment on the boiling in conjunction of two liquids which do not mix.* (Trad. anglaise de *305*). }*2* ♣ 35{. 1635. [*307*]

Laar (Johannes Jacobus van) [La Haye, 11. VII. 1860]. — 1. *Lehrbuch der mathematischen Chemie, mit einer Einleitung von H. W. Bakhuis-Roozeboom*, Halle 1901. [224 p.; gr. 8°; 4 M.]. Partim. }*1* ♣ 10; *35*, 14{. **308**]

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

**a*) 47 (1904), fasc. 2 (du 9. II), p. 129/45, 9 fig. [D. VI-X. 03]. *Über die Dampftension von flüssigen Gemischen, z. B. von Brom und Iod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfall nicht- oder total-) dissoziierten Verbindung.* }{. 1994. [*309*]

**b*) 63 (1908), fasc. 2 (du 16. VI), p. 216/53, 19 fig. *Die Schmelz-oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist.* Erster Theil. Partic. p. 247. }*23* ♣ 10{. [*310*]

c) 72 (1910), fasc. 6 (du 17. V), p. 723/51. [D. 1907 et 1910; R. 19. II. 10]. *Über Dampfspannungen von binären Gemischen.* }*4*, 11, ♣ 19, 13; *16*, 3; *35*, 14, ♣ 16; *38* ♣ 10; *39*, 4; *45* ♣ 19, 14, 10; *46*, 2; *47* ♣ 3; *48* ♣ 14, 11; *50*, 6, ♣ 10; *51*, 3, ♣ 4{. [**311**]

d*) 83 (1913), f. 5 (17. VI), p. 599/608. [D. 9; R. 23. IV]. *Zur Theorie der Dampfspannungen von binären Gemischen. Erwiderung an Herrn F. Dolezalek.* }*4*, 12, ♣ 20; *38* ♣ 4; *45* ♣ 13; *48*, 13, ♣ 12; *51*, 1, ♣ 10{.[312**]

*3. Versl. Wis. -en Natuurk. Afd. Akademie, Amsterdam :

a) 13 (1904/5), p. 685/96. (= *319* en hollandais). }*35*, 14, 23{. *b*) 14 (1905/6), p. 14/29 (1 pl.) (Id.).[*313/4*]

c) Id. p. 108/16 (Id.). *d*) Id. p. 851 et suiv. [9. V]. }*16*, 4{. *315/a*]

*4. *Proc.* Sect. Sc. Akad. *Amsterdam* :

a) 7 (1904/5), p. 646/57. *Exact Expression for the Course of the Spinodal Curves and their Plait Points for all Temperatures in the Case of Mixtures of Normal Substances.* (Trad. *319/20*). Partim. }*35*, 14, 23{. [*316*]

b) 8 (1905/6), p. 33/48 (1 pl.) (Id.) }*35*, 14, 23{. *c*) Id., p. 144/52. (Id.) }*35*, 14, 23{. [*317/8*]

*5. Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles (Harlem) :

a) (2) 10 (1905), p. 373/413 (1 pl.). *Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement.* (Trad. de 316/8). Partim. }*35*, 14, 23{. [*319*]

b) (2) 11 (1906), p. 224/38, juin. (Id.). }*35*, 14, 23{. [*320*]

6. *Sechs Vorträge, über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme*, Brunswick 1906. [IV, 119 p.; in-8°; 3 M, 5]. Partic. le chap. VI : *Dampfdruckkurven* (p. 98/103). }*46*,3; *50*,8{. [**321**]

***Lattey** (Robert Tabor) [Londres, 1881]. — 1. *Proc. Ch. S.* 23 (1907), p. 243. *The Vapour Pressures of Triethylamine, of 2 : 4 : 6 – triméthylpyridine, and of their Mixtures with Water.* }{. 948, 1727. [*323*]

2. *J. Ch. S. T.* 91 (1907), p. 1959/71. Id. }{. 948, 1727. [*324*]

Lazarus (J.). — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin) 18 (1885), p. 577/9. [R. 24. II]. *Über fraktionirte Destillation im Wasserdampfstrom.* }{. 2388, 2432/4. [*325*]

***Lea** (Carey M.). — 1. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine (Londres) (4) 28 (1864), fasc. de juill., p. 75/6. *Remarks on the Distillation of Substances of Different Volatilities* (= *325b*); allemand : *325c*). [*325a*]

2. The Amer. Journal of Sc. and Arts (N. Haven) (2) 37 (1864), p. 377. (Id.). (= *325a*; allem. : *325c*). [*325b*]

3. Journal für praktische Chemie (Leipzig) (1) 92? (1864), p. 126/7. (Trad. allemande de *325a*). [*325c*]

Le Bel (Joseph Achille) [Pechelbronn, Bas-Rhin, 21. I. 1847]. — *C. R.* 88 (1879), p. 912. *Sur la limite de la séparation de l'alcool et de l'eau par distillation.* }{. 524. [*326*]

Lecat (Maurice Marie Albert) [Bruxelles, 18. V. 1884]. — Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Bruxelles, pour obtenir le grade de Docteur en sciences naturelles (chimiques). [Soutenue le 19. X. 1909]. Partim. }26 ♦ 5{. Voir la *Table* et l'*Appendice*. [327]

Le Chatelier (Henry, Louis) [Paris, 8. X. 1850]. — *1. *Recherches sur les équilibres chimiques*, Paris 1888. Partic. p. 129. [328]

2. Annales des Mines (Paris), *Mémoires* :

a) (8) 13 (1888), p. 157 382. *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*. Partic. p. 281 5 (*tension de vapeur d'un mélange de liquides*). }26,12{. [329]

b) (9) 11 (1897), p. 131 218. *Recherches sur la dissolution*. Partic. p. 216/8. }26,12; *40* ♦ 9; *47* ♦ 10{. [330]

Lee. — *Voir* van der Lee.

*__Leeuw__ (Herman Louis de). — 1. *Over het gedrag van aldehyd met alcohol en met zijn polymeren*, Amsterdam 1910. [89 p. in-8°; pl.]. } {. 251. [331]

2. *Z. ph. Ch.* 77 (1911), p. 284 314. [D. VI. 10; R. 12. III. 11]. *Über das System Acetaldehyd-Äthylalkohol*. } {. 251. [332]

3. *Voir* Smits [595].

Lehfeldt (Robert Alfred) [Birmingham, 7. V. 1868]. — 1. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine, and Journal of Science (Londres) :

a) (5) 40 (1895), fasc. 246 (nov.), art. XXXV, p. 397/412. *On the Properties of a Mixture of Liquids. Part I.* Partim. }*39*, 12; *40*, 2; *41* ♦ 23{. 782, 1659, *1680*, 1765, *1768*. [333]

b) (5) 46 (1898), f. 7 (de juill.), p. 42/59 (art. III). [D. XII. 97; lu 11. III. 98]. Id. *Part II.* }*4*, 1, 15; *38*, 1; *39*, 12, ♦ 6; *41* ♦ 23; *59*, 11{. 346, *659*, *707*, 1430, 1435, *1768*. [334]

c) (5) 47 (1899), f. 286 (mars), p. 284/96 (art. XXI). [D. X. 98]. *Properties of Liquid Mixtures. Part. III. Partially Miscible Liquids.* }*2* ♦ 8; *26*, 12{. 1718. [335]

d) (5) 48 (1899), f. 291 (août), p. 215 7 (art. XX). [D. III; lu 12. V]. *Note on the Vapour-Pressure of Solution of Volatile Substances.* (Trad. allemande : *337*). }*2* ♦ 8{. *659*, *707*, 1430, 1435, 1912. [336]

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 29 (1899), fasc. 3 (du 28. VI), p. 498/500. [R. 12. V.] *Bemerkung über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen.* (Trad. de *336*). }*2* ♦ 8{. *336*, *659*, *707*, 1430, 1435, 1912. [337]

**b*) 35 (1900), fasc. 1 (du 5. X.), p. 96/7. *Bemerkung über die graphische Behandlung experimenteller Kurven.* (Traduction par E. Bauer). [338]

3. Proceedings of the Physical Society of London (4) 16 (1899) :

a) p. 83 et s. (= *334*); }*39*, 13, ♦ 6 = *64* ♦ 10 9{. [338a]

b) p. 490/3. [Lu 12. V.] (= *336*). }*2* ♦ 8{. *659*, *707*, 1430, 1435, 1912. [339]

*__Leopold__ (Gerard Hildebrand). — 1. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 65 (1908/9), fasc. 4 (du 26. I. 09), p. 428/41, 3 fig. [D. 1906, 1908. R. 26. IX. 08]. *Das Dreiphasengleichgewicht mit einem Druckminimum einer dissociablen Verbindung zweier Komponenten.* (*Erste* **Mitteilung**). } {. *905*, *2058*. [340]

b) 66 (1909), fasc. 3 (du 30. IV), p. 359 80, 5 fig. *Id.* (*Zweite Mitteilung*). [D. IX. 06; X. 08. R. 14. I. 09]. Partic. p. 364/6. } {. *2000*, *2058*. [341]

c) 71 (1910), fasc. 1 (du 18. I), p. 59 89, 9 fig. *Id. Dritte Mitteilung.* [D. 1906, 1908. R. 12. VII. 09]. Partic. p. 81 et suiv. (Partie avec Tiebackx). } {. *2000*. [342]

2. *Voir* Roozeboom [*512*].

Lewis (Gilbert Newton) [Weymouth, U. S. A., 23. X. 1875]. — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) :

a) 28 (1906), p. 569 72. *Elementary Proof of the Relation between the Vapour Pressures and the Composition of a Binary Mixture.* }*40*, 4{. [343]

**b*) 30 (1908), p. 668 83 [D. 2. III; R. 5. III]. *The Osmotic Pressure of Concentrated Solutions, and the Laws of the Perfect Solutions.* Partic. p. 677/8. } {. 1437, 1457. [343a]

* **Lewis** (Warren Kendall). — Journal of Industry and Engineer. Chemistry (Easton, Pa.) 1 (1909), p. 522 33. *The Theory of Fractional Distillation.* }*53* ♦ 4{. [344]



* **Liebig** (Justus). — *Ann. Ch. Ph.* (2) 49 (1832), p. 146/204. *Sur les combinaisons produites par l'action du chlore sur l'alcool, l'éther, le gaz oléfiant et l'esprit acétique.* Partic. p. 184. [*344a*]

* **Linde** (Carl Paul Gottfried) [Berndorf, 11. VI. 1842]. — Zeitschrift für die gesammte Kälte-Industrie (Munich) 5 (1893), p. 197 et suiv. [*345*]

Linebarger (Charles Elijah) [Plainfield, U. S. A., 21. II. 1867]. — 1. The Chemical News (London) :

a) 70 (1894, II), p. 52/3. *The Boiling Points of Dilute Solutions of Water in Alcohol and in Ether.* }*23* ♦ 25; *36* ♦ 7{. *524, 1708.* [*346*]

b/i) 72 (1895 II), f. du 4 oct., p. 167, II/170, II; f. du 11, p. 182, II 4, I; f. du 18, p. 196, I/II; f. du 1er nov., p. 212, II/4, II; f. du 8 nov., p. 231, I/2 I; f. du 15, p. 238, II/9, I; f. du 22, p. 250, I/1 I; f. du 29, p. 263, I/4, II. *On the Vapour-Tensions of Mixtures of Volatile Liquids.* (Résumé de *347*). }*39* ♦ 6{. 127, 132, 353, 985, 1047, 1224, 1417, 1430, 1435, 1460 1, 1472 3, 1622, 1627, *1708*, 1844, 1885, 1912, 1938, 2148. [*346a θ*]

2. The Journal of the American Chemical Society 17 (1895), p. 615/52 (fasc. 8, d'août), 690/718 (fasc. 9, de sept.) [D. 1. V, R. 3. V]. *The Vapor-Tensions of Mixtures of Volatile Liquids.* }*4*, 15; *5*, 2; *23* ♦ 25; *36* ♦ 7; *39* ♦ 6; *41* ♦ 5; *43* ♦ 8; *46* ♦ 15, 3{. 127, 132, 353, 985, 1047, 1224, 1417, 1430, 1435, 1460 1, 1472 3, 1622, 1627, *1708*, 1844, 1885, 1912, 1938, 2148. **[347 8]**

***Linnemann** (Eduard) [Francfort s. M., 2. II. 1841 1886. IV. 24, Prague]. — *Ann. Ch. u. Pharm.* (2) 60 [*136* de la coll.] (1865), p. 37/69. *Untersuchungen über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin.* } {. *515*, *525*. [*349*]

Lobry. — *Voir* de Bruyn [*51*].

Louguinine. — *Voir* Khanikov [*251*].

***Lunge** (Georg) [Breslau, 15. IX. 1839]. — *Ber.* 11 (1878), p. 370 1. *Über die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.* } {. 2038. [*351*]

Luther (Robert Thomas Diedrich) [? Moscou, 1868]. — Cf. Ostwald [*128*], p. 639. }*40*, 4{. [*352*]

Magnus (Gustav). — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* :

a) (2) 38 (1836), p. 481/92. *Über das Sieden von Gemengen zweier Flüssigkeiten und über das Stossen solcher Gemenge.* }*37* ♦ 1; *64*, 6{. *515*, *524*, 782, 1706, 1938. [*353*]

b) (2) 93 (1854), p. 579/81. *Über die Spannkraft der Dämpfe von Mischungen zweier Flüssigkeiten* (Anglais : *358*). }*2* ♦ 18{. 1706. [*354*]

**c*) (2) 112 (1861), p. 408/19. *Über die Temperatur der aus kochenden Salz-lösungen und gemischten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe.* (= Monatsb. Akad. Berlin 1861, p. 157/67). Partim. }*2* ♦ 18; *37* ♦ 1; *64*, 6{. [*355*]

2. *C. R.* 39 (1854), p. 977 8. [13. XI]. *Réclamation de priorité relativement au Mémoire de M. Regnault sur les forces élastiques des vapeurs.* }*2* ♦ 18{. [*356*]

3. L'Institut (Paris) [sc. math. phys. natur.] 1854, p. 403. (= *356*). }*2* ♦ 18{. [*357*]

4. The London, Edinburgh, and Dublin, Philosophical Magazine (Londres) (4) 9 (1854), art. VII, f. de janv., p. 44/6. *On the Elastic Forces of Vapours of Mixtures of two Liquids.* (= *354*, en anglais). }*2* ♦ 18{. 1706. [*358*]

Makoveckij (A. E.). — 1. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (St-Pétersbourg). Chim. častĭ :

a) 39 (1907), proc.-verb., p. 651. *Ob uprugosti para vodno-acetonovych rastvorov.* [Sur la tension de vapeur des solutions aqueuses d'acétone]. } {. 1059. [*359*]

b) 40 (1908), proc.-verb., p. 326. *Skrytyja teploty isparenija teploemkosti i teploty směšenija nekotorych nerazdelno kipjaščich směseĭ.* [Les chaleurs latentes de vaporisation, la chaleur spécifique et la chaleur de mixtion de quelques mélanges liquides à point d'ébullition fixe]. }*16*, 17 = *64*, 21; *18* ♦ 15, 11 = *64*, 30{. [*360*]

c) Id. ibid., p. 355/6. *Nekotoryja otnošenija mezdu sostavom para i rastvora i skrytymi teplotami isparenija i uprugostjami para pri binarnych směsjach, obladaiouščich obobymi* (?) *točkami.* [Sur quelques relations entre la composition de la vapeur et celle du liquide, et entre la chaleur latente de vaporisation et les tensions de vapeur des mélanges binaires...]. }*18*, 13 = *64*, 26; *38*, 25{. [*361*]

d) 40 (1908), p. 216/27. (Titre de *360*). }*16*, 17 = *64*, 21; *18* ♦ 15, 11 = *64*, 30{. **[362]**

e) Id. p. 752/60. *Ob uprugosti i sostavě para rastvorov vody i etira etilenglikola.* [Tv. et composition de la vapeur des dissolutions aqueuses de l'éther du glycol éthylénique]. *1713*. [*363*]

f) Id. p. 1715/34. *Zakon zavicimosti mezdu sostavom para i rastvora pri binarnych směsjach obladaiouščich maksimumom pri minimumom.* [Relation entre la composition de la vapeur et celle du liquide



des mélanges binaires présentant un maximé ou un minimé]. }38, 25; 53 ♦ 13{. 1047, 1682, 1713, 2107. **[364]**

g) **41 (1909)**, fasc. 2, p. 234/9. (Titre de 361). }18, 13 = 64, 26; 18 ♦ 11; 38, 25{. **[365]**

g[1]) Id. p. 1160 et suiv. **[365a]**

h) Id., fasc. 8, p. 1171/5. *Opredělenie sostava nerazdělno kipjaščeĭ směsi s maksimumom uprugosti para i količestvennoe vyd ělenie eja putem destilljacin.* [Détermination de la composition d'un mélange non fractionnable par ébullition et à tv. maximée et son obtention quantitative par voie de distillation]. **[366]**

2. *Voir* Gadaskin [*171*].

***Mallet** (John William) [Dublin, 10. X. 1832]. — American Chemical Journal (Baltimore) **19** (1897), p. 804/9. *Solubility of Ammonia in Water at Temperatures below 0°.* **[367]**

***Mangold** (Carl). — Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Vienne) II A. **102** (1893), p. 1071/104. *Die Dampfdrucke von Benzinkohlenwasserstoffen der homologen Reihen $C_n H_{2n-6}$ und von Gemischen aus Benzol und Toluol.* Partim. }{. 1912. **[368]**

Marchis (L.). — *C. R.* **116** (1893), p. 388/90. [20. II]. *Sur les mélanges d'éther et d'eau.* }23 ♦ 26{. 1708. **[369]**

Margules (Max) [Brody, 23. IV. 1856]. — Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Vienne) **104** (1895), p. 1243/77 [XII]. *Gesättigte Dämpfe von Mischungen.* }2 ♦ 16; 33, 13; 38, 1; 39, 20; 40, 10; 41, 8; 43 ♦ 20{. 523/4. **[370]**

[**Marie** (Charles)]. — Société française de physique. *Recueil de constantes physiques.* [Henri Abraham, Paul Sacerdote], Paris 1913 [XVI + 753 p.; in-4°]. p. 402/15, partic. p. 406/7. **[371]**

***Marignac** (Jean-Charles Galissard de) [Genève, 24. IV. 1817/1894. IV. 15. G.]. — 1. *Ann. Ch. Ph.* (4) **39** (1853), p. 184/96. *Recherches sur la congélat. et l'ébullit. des hydrates de l'acide sulfurique.* Partim. }{. 2038. **[372]**

2. Archiv der Pharmacie (Hanovre) (2) **79** (1854), p. 299/302. (Résumé de *372*). }{. 2038. **[373]**

3. Arch. des Sc. phys. et natur. (Genève, Lausanne) (1) **22** (1853), p. 225/38. (Rés. de *372*). }{. 2038. **[374]**

4. Chemisches Centralblatt (Leipzig) 1854, p. 161/4. (Id.). }{. 2038. **[375]**

5. *Ann. Ch. Pharm.* (2) **12** [*88* de la coll.] (1853), fsc. oct., p. 228/30. *Ueber das Gefrieren und Sieden der Hydrate der Schwefelsäure.* }{. 2038. **[376]**

6. Journal für praktische Chemie (Leipzig) (1) **61** (1853), art. IX, p. 45/55. *Untersuchungen über den Erstarrungspunkt und Siedepunkt der Hydrate der Schwefelsäure* (= *372*, en allemand). }{. 2038. **[377]**

7. Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer :

a) **1** (1854), p. 186 (Résumé de *372*). }{. 2038. *b*) **2** (1854), p. 377/9. (Id.) }{. 2038. **[378,9]**

8. Polytechnisches Centralblatt (Leipzig) (2) **8?** (1854), p. 101/6. (Id.) }{. 2038. **[380]**

9. Polytechnisches Journal (Stuttgart, Augsbourg) **133** (1854), p. 361/2. (Id.) }{. 2038. **[381]**

Mariller (C.). — 1. Bulletin de l'École Nationale de Douai, 1909. **[382]**

2. Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies (Paris) :

a) **28** (juillet 1910/1. juin), p. 473/90, fasc. de janv. *Contribution à l'étude des lois de la Distillation des mélanges binaires liquides.* **[383]**

b) Id. p. 537/59, fasc. fév. (*Suite*). }{. 105, 127; 515, 23, 28, 31, 35, 659, 764/5, 782, 874, 1247, 1659. **[384]**

c) Id. fasc. d'avril, p. 768/70. *Note sur le Point d'ébullition des mélanges d'eau et d'alcool.* **[385]**

d*) Id. p. 774/6. *Solutions binaires de liquides.* **[386]

Marshall (Arthur) [Londres, 1873]. — 1. *J. Ch. S. T.* **89** (1906, II), p. 1350/86, fasc. sept. *The Vapour Pressures of Binary Mixtures. Part I. The Possible Types of Vapour Pressures Curves.* } 22, 17; 23 ♦ 17; 24, 8, ♦ 11; 36, 22; 43 ♦ 17; 44, 17, 26; 46, 11, 15; 47 ♦ 27, 22, 11; 49, 3; 58, 15 {. 274, 533, 909, 1044, 1060, 1129, 1689, 1708, 1722. **[387]**

2. *Proc. Ch. S.* : *a*) **20** (1904), p. 142. [Lu 2. VI]. *The Vapour Pressures of Liquid Mixtures of Restricted Mutual Solubility.* }24, 8{. 1708. **[388]**

b) **22** (1906), p. 154/5. (Titre et résumé de *387*). }24, 8{. 1708. **[389]**

3. The Chemical News (Londres) **89** (1904 I), f. du 17. VI, p. 296 II/7 I (art. 108). (= *388*. *Preliminary Notice*). }24, 8{. 1708. **[390]**

Masing (Hugo). — *Z. ph. Ch.* **81** (1912/3), p. 223/45. [R. 5. VII. 12]. *Verdampfungswärme von Gemischen.* Partim. }33, 14; 35, 15, ♦ 11; 51 ♦ 15, 13{. 524, 528. **[391]**



***Mathews** (Joseph Howard), **Cooke** (Raymond D.). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 18 (1914). p. 559/85, fasc. avril. *Sur l'existence de combinaisons dans les mélanges binaires de liquides.* (En anglais). }*18*, 22 ; *64*, 28{. [*392*]

***Maumené** (E. J.). — 1. *C. R.* : *a*) 57 (1863), p. 955/7. *Distillation des liquides mélangés.* } {. 732. [*394*]

b) Id. p. 1033. Id. [21. XII]. *Réponse à la Note de M. Berthelot.* (*Extrait*). } {. 732. [*395*]

2. Chemisches Centralblatt (Leipzig) 1864, p. 244/5. } {. 732. [*396*]

Meerburg (Pieter Adriaan) [né à Leyde]. — *De invloed van een derde stof op het evenwicht in het stelsel : triaethylamin en water.* Proefschrift ter verkrijging van den graad van Doctor in de Scheikunde. Leyde 1900 [125 p. in-8°; 4 pl.]. }*24*, 20 = *64* ♠ 19{. 947a, 948, *1708*, 1718, 2211a, 2388a. [*396a*]

Mendeleëv (Dmitri Ivanovič) [8. II. 1834/1907. II. 2]. — *1. Les Mondes (Paris) (2) 22 (1870), p. 236/8. *Combinaison de l'alcool et de l'eau.* }*30* ♠ 25{. *524*. [*397*]

2. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd) 12 (1880), p. 309, fasc. de sept. *Distillation des mélanges liquides.* (En russe). [*398*]

*3. *Recherches sur les solutions aqueuses.* (En russe.) St-Pétersbourg, 1887. }*30* ♠ 25{. [*399*]

4. Trad. du russe par M. E. Achkinasi et M. H. Carrion, *Principes de Chimie*, 1, Paris 1895. Partie. : *p. 148/9, p. 163/6. } *30* ♠ 26 {. [*400*]

Trad. allemande : *Grundlagen der Chemie*, Leipzig 1892, p. 113 et suiv. }*30* ♠ 26{. [*401*]

Merriman (Richard William). — *J. Ch. Soc. Tr.* :

a) 103 I (1913), p. 628/36, fasc. d'avril. *The Vapour Pressures of the Lower Alcohols and their Azeotropic Mixtures with Water. Part I. Ethyl Alcohol.* (Résumé : Proceed., p. 68). }*32* ♠ 5 ; *33*, 23{. *524*, *51*, *994*. **[402]**

b) Id. p. 1790/801, fasc. d'oct. *The Azeotropic Mixtures of Ethyl Acetate, Ethyl Alcohol and Water at Pressures Above and Below the Atmospheric Pressure. Part I.* (Résumé : Proc., p. 259). }*19*, 17 ; *21* ♠ 11 ; *27*,5 ; *32*,27, ♠ 5 ; *17*,9{. *132*, *659*, *769*, *1017*, 1690, *1708*. **[403]**

c) Id. p. 1801/16, fasc. d'oct. Id. *Part II.* (Résumé : Proc., p. 260). }*33*,25, ♠ 20 ; *58*,2{. *550*, *1902*, *2304*. **[404]**

***Meyerhoffer** (Wilhelm). — *Z. ph. Ch.* 46 (1903), p. 379/98. [D. 30. VI. 02 ; VIII. 03]. *Über Reifkurven.* Partie. p. 386/7, en note. }*35* ♠ 7{. [*405*]

***Michajlenko** (Jacob J.). — 1. Universitetskija Izvěstija [Bulletin de l'Université] (Kiev) :

a) 41 (1901), fasc. 4, p. 1/43. *Izsledovanie nad uprugostĭu para rastvorov.* [Recherches sur la tension de vapeur des solutions]. — *b*) Id. fasc. 8, p. 1/48. Id. [*406*] [*407*]

2. *Ob uprugosti para rastvorov. Sootnošenie meždu uprugostĭu para rastvora i ego osmometričeskim davleniem.* [Tension de vapeur des solutions binaires. Connexité entre la tension de vapeur des solutions et la pression osmotique]. Dissertation, Kiev, 1904. [73 p. in-8°]. [*408*]

***Mičerlich** (Eilhard) [Neuende, ∽ Jever, 7. I. 1794/1863. VIII. 28, Schönberg]. — 1. Journal für technische und ökonomische Chemie (Leipzig) 8 (1830), p. 314/20. *Destillation von Salpetersäure.* (Trad. anglaise : *412*). } {. 2039. [*410*]

2. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 18 (1830), p. 158. *Über d. Vorgänge bei d. Destillation der Salpetersäure.* } {. 2039. [*411*]

3. Journal of the Royal Institut. of Great Britain (Lond.) 1 (1831), p. 402/4. (= *410*, en angl.). } {. 2039. [*412*]

***Michaud** (Félix). — Ann. Phys. (?) (9) 6 (1917), p. 223/344 [fasc. sept.-oct., nov.-déc. 1916]. *Beitrag zur Untersuchung von Gemischen.* }*10*, 5{. [*408a*]

Miller (W. Lash). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 1 (1897), p. 633/42. *Vapour Tensions, Freezing and Boiling Points of Ternary Mixtures.* Partim. }*51*, 15{. [*409*]

Mitscherlich. — *Voir* Mičerlich.

***Möller** (Hans Georg). — *Z. ph. Ch.* 69 (1909), p. 449/59. *Zur Theorie der konzentrierten Lösungen* }*19*, 25{. *1295*, 1130. [*413*]

Moissan (Henri Ferdinand Frédéric) [28. IX. 1852/1907. II. 20, Paris], **O'Farralley** (Alphons J. P.). — 1. *C. R.* 138 (1904), p. 1659/64. [27. VI.]. *Sur la distillation d'un mélange de deux métaux.* Partim. }*20* ♠ 17 ; *28*, 11{. *1996*, 1997. **[414]**

2. Bulletin de la Soc. chim. de Paris (3) 31 (1904), p. 1022/7. (Id.). }*20* ♠ 17 ; *28*, 11{. *1996*, 1997. **[415]**

***Mollier** (Hilde). — 1. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure (Berlin) 52 (1908), p. 1315/20. *Dampfdruck von wässerigen Ammoniaklösungen.* } {. 1720. [*416*]



2. Zeitschrift für die gesammte Kälte-Industrie (Munich) 15 (1908), p. 141/9. (= 416). } {. 1720. [417]

3. Mitt. über Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieur-W. 63, 64 (1909), p. 85/105. (Même titre). 1720. [418]

Moles. — *Voir* Drucker [129].

Moutier (J.). — Journal de l'École Polytechnique (Paris) cahier 54 (1884), p. 143/70, partic. p. 161/70. *Sur les phénomènes thermiques qui accompagnent le mélange de deux liquides.* — Cf. *Cours de Physique* 2, Paris 1883? p. 427, 842, etc. }64, 12, 22{. [418a]

*__Naumann__ (Alexander Nicolaus Franz) [Eudorf (Hessen), 31. VII. 1837]. — *Ber.* 10 (1877) :

a) p. 1421/7. *Über Destillation von Benzol, Toluol und Xylol durch eingeleiteten Wasserdampf.* }2 ♦ 13{. 1700, 1704/7. [419]

b) p. 1819/21. *Über Destillation von Terpentinöl und Carbontetrachlorid durch eingeleiteten Wasserdampf.* } {. 1262/3. [420]

c) p. 2014/7. *Über Destillation von Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin durch eingeleiteten Wasserdampf.* } {. 1258, 1609, 1697. [421]

Nernst (Hermann Walther) [Briesen, 25. VI. 1864]. — 1. *Z. ph. Ch.* 8 (1891), fasc. 1 (du 3. VII), p. 110/39. *Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum.* Partic. p. 129. }42 ♦ 5; 46 ♦ 2{. 127, 1708. [422]

*2. *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik*, Stuttgart 1893, p. 101. }16, 5; 36, 24; 40, 3{. — 4e éd., 1903; 5e éd., 1907. [423]

Trad. française de la 6e, par A. Corvisy, 2 vol., Paris, 1910, 1912. }16, 5; 36, 24; 40, 3{. [423a]

3. Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1906, p. 1/40. [D. 23. XII. 05]. *Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.* Partic. le § 2 (courbe de tension de vapeur). }16 ♦ 18; 64, 22{. [424]

Noyes (William Albert) [Independence, Iova, 6. XI. 1857], **Warfel** (R. R.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton) 23 (1901), p. 463/8. [D. 5. VI]. *The Boiling Point Curves of Mixtures of Ethyl Alcohol and Water.* } {. 524. [425]

*__Orme Masson.__ — *Z. ph. Ch.* 7 (1891), p. 500/10, 3 fig., fasc. 5 (du 8. V). *Eine Folgerung aus der Theorie gasähnlicher Lösungen.* [425a]

Ostwald (Carl Wilhelm Wolfgang) [Riga, 21. VIII, 1853 (a. St.)]. — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* (3) 63 (1897), p. 336/41. [*Tension de vapeur de liquides mutuellement solubles.* (En allem.)]. }2 ♦ 15, 10; 23, 12, ♦ 6{. [426]

2. Abhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig (1. Klasse) 25 (1900), fasc. de janv., p. 413/53 (36 fig.). *Dampfdrucke ternärer Gemische.* }51 ♦ 11{. [427]

3. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (2e éd.). :

a) 2II, *Verwandtschaftslehre.* 1. Theil [XI, 1189 p.; in-8°], Leipzig 1896-1902. Partic. p. *585/9, *608, 611/66, 687/99 (tension de vapeur des mélanges liquides binaires), p. 988/1067 (tv. des mélanges liquides ternaires). }18 ♦ 9; 34 ♦ 3; 36, 24; 40, 4; 41, 7; 43 ♦ 10, 7; 44, 6, 14; 52, 1, 7, ♦ 20, 9{. [428]

b) 1, *Stöchiometrie* [XIX, 1164 p.; in-8°], Leipzig 1903 (2e tirage). Partic. p. 641/50, *738/41. }2, 26, ♦ 15; 31, 19; 37, 9, ♦ 6{. [429]

4. Annalen der Naturphilosophie 3 (1904), p. 355 et suiv. *Faraday Vorlesung. Elemente und Verbindungen.* Partim. }31, 23{. [430]

5. Journal of the Chemical Society (Londres) Transactions. 85 (1904), p. 506/22. *Faraday Lecture. Elements and Compounds.* (Trad. de 430). Partic. p. 514/22. }31, 23{. [431]

*__Pagliani__ (Stefano) [Genola, 27. III. 1856], **Emo** (Angelo) [Venise, 6. III. 1859]. — Atti R. Accad. Scienze di Torino 18 (1882), p. 67/75. *Sull' assorbimento de gas ammoniaco negli alcooli.* } {. 2085/7. [432]

*__Patterson__ (Thomas S.). — *Z. ph. Ch.* 68 (1909), fasc. 5 (du 24. XII), p. 572/4. [R. 18. VII]. *Über Herrn Dolezaleks Abhandlung : Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen.* (Trad. allem. par K. Drucker). }50 ♦ 20{. 2107. [433]

*__Perman__ (Edgar Philip) [Wincanton, 18. I. 1866]. — 1. *Pr. Ch. S.* 19 (1903), p. 204. *Vapour Pressure of Aqueous Ammonia Solutions.* } {. 1720. [434]

2. *J. Ch. S. T.* : *a*) 79 (1901), p. 718/25. Même titre. *Part I.* } {. 1720. [435]

b) 83 (1903), p. 1168/84. (Lu 2. VII.) Id. *Part II.* } {. 1720. [436]

***Petersen** (Emil). — Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Naturvidenskabelige og mathematiske Afdelningar (Copenhague) (6) 8 (1896), p. 77/101. *Damptrykformindskalean af methylalkohol.* [Détermination de la tension de vapeur de l'alcool méthylique]. Partim. } {. 523. [437]

Pettit (James Harvey). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 3 (1899), p. 349/63. [D. 11. IX]. *Minimum Boiling Point and Vapor Compositions.* }18 ♠ 25 ; 19, 6{. 269, 312, 765, 776, 782, 1680. [438]

***Pfeiffer** (Hermann) [Vienne, Autr., ? 1877]. — *Z. ph. Ch.* 9 (1892), fasc. 4 (du 13. V), p. 444/76. 1 fig. [D. XII. 91]. *Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit.* Passim. [439]

***Pickering** (Spencer Umfreville). — Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) 26 (1893), art. 57, f. févr., p. 277/84. [R. 2. II]. *Die Hydrate der Chlorwasserstoffsäure.* Partic. p. 282/3. } { 2035. [439a]

***Pictet** (Raoul). — 1. Comptes rendus des Travaux de la Société Helvétique à Aarau 1881, p. 6/15. *La distillation et la rectification des alcools par l'emploi rationnel des basses températures.* (Résumés dans de nombreux Recueils). } {. 521. [440]

2. [Bibliothèque Universelle et Revue Suisse]. Archives des Sciences physiques et naturelles (Lausanne) (3) 6 (1881), p. 236/45. (= *440*). } {. 524. [441]

3. *Ann. Ph. u. Ch.* (3) 34 (1888), p. 734/6. *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Ad. Blümcke.* } {. 1998. [442]

***Pierre** (Joachim Isidore) [Mézières, 14. IX. 1812/1888. XI. 7, Caen]. — 1. *C. R.* 74 (1872), p. 224/6 [22. I]. *Distillation simultanée de l'eau et de l'iodure butylique.* }2 ♠ 18{. 1265. [443]

2. Les Mondes (Paris) (2) 27 (1872), p. 251/2. (Résumé de *443*). }2 ♠ 18{. [444]

3. Bulletin de la Société chimique de Paris (2) 17 (1872), p. 271 (Id.). }2 ♠ 18{. [445]

4. Der Naturforscher (Berlin) 5 (1872), p. 114. (Id., en allemand). }2 ♠ 18{. [446]

Pierre (Joachim Isidore), **Puchot** (E.). — 1. *C. R.* :

a) 73 (1871), p. 599/603. [4. IX]. *Quelques observations au sujet de la distillation simultanée de l'eau et de certains alcools insolubles dans l'eau.* }2 ♠ 18 ; 24 ♠ 18{. 533, 1694/6. [447]

b) 74 (1872), p. 511/2. [19. II]. (Titre de *450*). } {. 528. [448]

2. Journal de Pharmacie et de Chimie (Paris) (4) 14 (1871), p. 244/7. (= *447*). 531, 3, 1694/6. [449]

3. Annales de Chimie et de Physique (Paris) :

a) (4) 25 (1872), p. 236/49. *Faits relatifs à quelques points particuliers de l'histoire de l'alcool propylique.* (Développement de *448*). } {. 528. [450]

b) (4) 26 (1872), p. 145/71. *Observations sur la distillation simultanée de plusieurs liquides non miscibles ou sans action dissolvante sensible l'un sur l'autre.* } 2 ♠ 18 ; 24 ♠ 18{. 1694/6. [451]

***Planck** (Max). — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* (3) 32 (1887), p. 489 et suiv. }37, 9{. [452]

2. *Z. ph. Ch.* 2 (1888), fasc. 6 (du 5. VI), p. 405/15. [D. Kiel, IV. 88]. *Über die Dampfspannung von verdünnten Lösungen flüchtiger Stoffe.* }37, 9{. [453]

Plank (Rudolph). — Physikalische Zeitschrift (Leipzig) 11 (1910), p. 49/50. *Analytische Berechnung der Konzentration der dampfförmigen Phase binärer Flüssigkeitsgemische.* }38 ♠ 10{. [454]

Plato. — *Voir* Ruff [*533*].

Plücker (Julius) [Elberfeld, 16. VII. 1801/1868. V. 22, Bonn]. — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 92 (1854), p. 193/220. *Untersuchungen über Dampfe und Dampfmenge.* Pars. }7 ♠ 10; 38 ♠ 22; 41 ♠ 4; 53,11{. 524. [455]

2. Cosmos (Paris) (1) 5 (1854), p. 131/5. (Résumé de *455*, en français). 524. [456]

3. *Ann. Ch. Pharm.* (2) 16 [92 de la Coll.] (1854), p. 209/12. (Sans titre : = résumé de *455*). 524. [457]

Polianskij. — *Voir* [*121/3*]. **Puchot.** — *Voir* [*447/51*].

Quint Gzn (Nicolaas) [né à Amsterdam]. — 1. *Isothermbepalingen voor mengsels van chloorwaterstof en aethaan.* Academisch Proefschrift ter verkrijging van den graad van Doctor in de Wis- en Natuurkunde, aan de Universiteit van Amsterdam, 1900. [75 p. in-8°; 5 pl.]. [Sout. le 22. VI]. }15 ♠ 10 ; 36 ♠ 19{. 2002. [458]

2. *Z. ph. Ch.* 39 (1901), fasc. 1 (du 12. XI), p. 14/26. 2 fig. [D. Amsterdam, 01]. *Isothermen für Mischungen von Chlorwasserstoff und Äthan.* }15 ♠ 10 ; 36 ♠ 19{. 2002. [459]

***Ramberg** (Ludvig). — Svensk Kemisk Tidskrift (Stockholm) 14 (1902), p. 192/3, 1 pl. *En enkel anordning för fractionerad destillation i vakuum.* [Méthode simple de distillation fractionnée dans le vide]. [460]



***Ramsay** (*Sir* William) [Glasgow, 2. X. 1852/1916 sept., Londres]. — *Z. ph. Ch.* 7 (1891), fasc. 5 (du 8. V), p. 511/3. [D. London, 12. II]. *Einige Ideen über Lösung.* [461]

***Ramsay** (William), **Young** (Sydney). — 1. Journal of the Chemical Society Transactions 51 (1887), p. 755/77 (1 pl.). *Evaporation and Dissociation. Part VII. A Study of the Thermal Properties of a Mixture of Ethyl Alcohol and Ethyl Oxide.* }{. 782. [462]

2. *Pr. Ch. S.* 4 (1888/9), p. 101/2. *Note on the Mixtures of Propyl Alcohol and Water.* }{. 528. [463]

3. *Voir* Young [*715*].

***Raoult** (François Marie) [Fournès, Nord, 10. V. 1830/1901. IV. 1, Grenoble]. — 1. *Ann. Ch. Ph.*:

a) (5) 1 (1874), p. 262/74. *Absorption de l'ammoniaque dans les dissolutions salines.* }{. 1720. [464]

b) (6) 15 (1888), p. 375/97. *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther.* (Trad. allemande : *470*). }*46* ♠ 18 ; *48*, 20{. 985, 1627, 1844, 1885, 1938. [465]

c) (6) 20 (1890), p. 297/370. *Sur les tensions de vapeur des dissolutions.* }{. 2, 103, 175, 506, 555a, 759, 947; 1051, 72; 1248, 73, 85; 1607, 21, 27, 42, 63/4, 84; 1838a, 44, 85; 1900, 14, 38; 2027, 84, 84a. [466]

2. C. R. de l'Académie des Sciences (Paris) :

a) 107 (1888), p. 442/5 [22. VIII]. *Sur les tensions de vapeurs des dissolutions faites dans l'alcool.* [467]

b) 110 (1890), p. 402/5 [24. II]. *Sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'acide acétique.* [Raoult et Recoura]. 1938. [468]

c) 122 (1896), p. 1175/7 [26. V]. *Sur les tensions de vapeurs des dissolutions faites dans l'acide formique.* (Cf. *472*). [469]

3. *Z. ph. Ch.* 2 (1888), fasc. 6 (du 5. VI), p. 353/73, 1 fig. [D. Grenoble, 14. III]. *Über die Dampfdrucke ätherischer Lösungen.* [Trad. allem. de *465*, par W. Ostwald]. }*46* ♠ 18 ; *48*, 20{. 985, 1627, 1844, 85, 1938. [470]

4. Journal de Physique théorique et appliquée (Paris) (2) 8 (1889), 15 p. (Titre et résumé de *466*). 2, 103, 175, 947, 1051, 1072, 1607, 1643, 1663/4, 1684. [471]

5. Annales de l'Enseignement supérieur de Grenoble 8 (1896), 4 p. (Titre de *469*) (*). [472]

***Raoult** (F.-M.), **Recoura** (A.). — 1. *Z. ph. Ch.* 5 (1890), fasc. 5 (du 23. V), p. 423/8. *Über die Dampfspannung essigsaurer Lösungen.* }*39* ♠ 4{. 175. [473]

2. *Voir* [*468*].

Rayleigh (John William Strutt, *Lord*) [Essex, 12. XI. 1842]. — The London, Edinburgh, and Dublin, Philosophical Magazine, and Journal of Science (Londres) (6) 4 (1902), fasc. de nov., art. LIX, p. 521/37. *On the Distillation of Binary Mixtures.* }*53*, 11, ♠ 4 ; *60*, 1, 10{. 104, 524, 1720, 2035, 2038. [474]

***Rayman** (Johann). — Dissertation, Budapest 1910. [475]

Rechenberg (C. von), **Weisswange** (W.). — Journal für praktische Chemie (Leipzig) (2) 72 (1905 II), p. 478/88. *Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen.* }*2* ♠ 1 = *64*, 4{. [476]

Recoura. — *Voir* Raoult.

Regnault (Henri Victor) [Aix-la-Chapelle, 21. VII. 1810/1878. I. 19, Paris]. — 1. *C. R.* 39 (1854), p. 397/400 [28. VIII]. *Sur les forces élastiques des vapeurs dans le vide et dans les gaz aux différentes températures, et sur les tensions de vapeur formées par les liquides mélangés ou superposés.* (Anglais : *492*). }*2*, 4{. 659, 1247, 1263, 1635, *1680*, 1700. [479]

2. Cosmos (Paris) 5 (1854), p. 221/2, 248/52, 275/81. (= *479*). }*2*, 4{. [480/2]

3. L'Institut (Paris) 1854, p. 277, 286/7, 297/9, 305/6. (= *479*). }*2*, 4{. [483/6]

4. Arch. des Sciences physiques et naturelles (1) 27 (1854), p. 227/31. (Résumé de *479/86*). }*2*, 4{. [487]

5. *Ann. Ph. u. Ch.* (2) 93 (1854), p. 537/79. (Trad. allemande de *479/86*). }*2*, 4{. [488]

6. *Ann. Ch. Pharm.* (2) 16 [*92* de la Coll.] (1854), p. 206/9. (Sans titre. Résumé allem. de *479*). }*2*, 4{. [489]

7. The American Journal of Science and Arts (2) 19 (1854), p. 264/8. (Rés. angl. de *479/86*. }*2*, 4{. [490]

8. The London, Edinburgh, and Dublin, Philosophical Magazine (Londres) : (4) 9 (1855), p. 4/25. *On the Elastic Forces of Vapours in Vacuo and in Gases, at different Temperatures; and on the Tensions of Vapours*

(*) L'ouvrage suivant : *Tonométrie*, Coll. Scientia, série phys.-math., n° 8, Paris, mai 1900 [116 p., in-12°] ne traite que de la tv. des liquides volatils tenant en dissolution des corps fixes. Le titre annonce davantage.



furnished by mixed or superposed Liquids. Partic. p. 17/25. (Trad. de *479*). }2, 4{. 659, 1247, 1263, 1635, *1680*, 1700. [*492*]

9. Journal de Pharmacie et de Chimie (Paris) (3) 27 (1855 I), p. 172/9. (Titre et r. de *479/96*). }2, 4{. [*493*]

10. Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut impérial de France (Paris) (2) 26 (1862), p. 3 924. *Recherches sur les chaleurs spécifiques des fluides élastiques.* Partic. p. 715, 724/9). (Résumés dans de nombreux Recueils). }2, 4, ♦ 18, 4; *3*, 13 = *64*, 5; *23*, 22; *38* ♦ 24{. *659*, 1247, 63, 1659, *80*, 1700. *1708*. **[494]**

Rengrade (Etienne). — C. R. de Académie des Sciences (Paris) :

a) 149 (1909 II), p. 782/5. *Courbes d'ébullition théoriques de mélanges binaires.* [*494a*]

**b*) Id. p. 990/3. *Forme théorique de la courbe d'ébullition de mélanges binaires. Le cas des solutions solides.* }35 ♦ 6{. [*495*]

Reudler (Melle J.). — 1. *Versl. Amst.* 12 (1903/4), p. 968/70. *Eenige opmerkingen over Sydney Young's distillatieregel.* (Trad. anglaise : *497*). }*56* ♦ 22{. 965. [*496*]

2. *Proc. Amst.* 6 (1903/4), p. 807/9. *Notes on Sydney Young's Law of Distillation.* (Trad. de *496*). }*56* ♦ 22{. 965. [*497*]

***Richter-Rzevskaja** (N. P.). — Zurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častˇ 35 (1903), p. 441/9 (1 table). *Ob uprugosti para broma v rastvorach bromistovodorodnoĭ kisloty.* [Sur la tension de vapeur du brome en solution dans l'acide bromhydrique]. [*498*]

Robson. — *Voir* [*301/3*]. **Rocherolles** (J.). — *Voir* [*91*].

Roozeboom (Hendrik Willem Bakhuis) [Alkmaar, 24. X. 1854/1907. II. 8.]. — *1. Recueil de Travaux chimiques des Pays-Bas (Leyde) :

a) 3 (1884), p. 29/58. *Sur l'hydrate de l'acide sulfureux.* Passim. } {. 1722. [*499*]

b) Id. p. 84/104, pl. [D. 5. V]. *Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique.* Partic. p. 85/7. } {. 2035. [*500*]

c) 4 (1885), p. 102/7. *Solubilité de l'acide bromh. à des temp. et sous des pressions diverses.* } {. 2036. [*501*]

d) Id. p. 108/24. [D. Leyde, 14. IV]. *Dissociation de l'hydrate HBr. 2 H^2O.* } {. 2036. [*502*]

e) 5 (1886), p. 351/2. *Sur l'hydrate HBr. 2 H^2O.* } {. 2036. [*503*]

f) Id. p. 363/79. *Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique HBr. H^2O.* Partim. } {. 2036. [*504*]

*2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 2 (1888), fasc. 7 (du 6. VI), p. 449/81 (9 fig.). *Studien über chemisches Gleichgewicht.* Partim. [*505*]

b) 30 (1899), fasc. 3 (du I. XII.), p. 385/413 (13 fig.). [D. 23.(VIII]. *Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe.* Partim. [*506*]

*3. *Arch. Néerl.* (2) 5 (1901), p. 360/5. *Équil. de mélanges de cristaux avec la phase vapeur.* }35 ♦ 7{. [*507*]

4. *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre :*

a) I, Brunswick 1901. [XIII, p. 221 ; in-8°]. Partic. p. 36. [*508*]

b) II, *Systeme aus zwei Komponenten* 1, Brunswick 1904. [XII, 467 p.; in-8° ; 2 pl.]. Partic. p. 4/102. }6, 5, ♦ 18 ; *11* ♦ 2 ; *24* ♦ 3 ; *33*, 4, ♦ 22, 13 ; *34* ♦ 10, 7 ; *35* ♦ 10 ; *36*, 19 ; *44*, 2 ; *45*, 1{. **[509]**

5. *Proc. Amst.* : *a*) 6 (1903/4), p. 63/6. *The Boiling Point Curves of the System : Sulphur-Chlorine.* [*510*]

**b*) Id. p. 408/10. *Sublimation-Lines of Binary Mixtures.* }35 ♦ 7{. [*511*]

***Roozeboom** (H. W. B.), **Leopold** (G. H.). — *Proc. Amst.* 9 (1906/7), p. 99/104. *Three-Phase Lines in Chloral Alcoholate and Aniline Hydrochloride.* [*512*]

Rosanov (Martin André) [Nicolaëv, 1874]. — The Journal of the Franklin Institute (Philadelphie) 172 (déc. 1911), p. 527/44. [*La tension de vapeur des mélanges liquides et la distillation fractionnée.* (En anglais)]. }*41*, 1 ; *53* ♦ 3{. [*513*]

***Rosanov** (M. A.), **Lamb** (A. B.), **Breithut** (F. E.). — 1. The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa) 31 (1909), fasc. d'avril, p. 448/56 [R. 25. I]. *A New Method of Measuring the Partial Vapor Pressures of Binary Mixtures.* (*Preliminary Communication*). }*41* ♦ 17, 1{. 1247, 1435. [*514*]

2. *Z. ph. Ch.* 66 (1909), fasc. 3 (du 30. IV), p. 349/58. [D. VI. 08 ; R. 5. II. 09]. *Eine neue Methode zur Messung der Partialdrucke binärer Gemische.* (*Vorläufige Mitteilung*). (Trad. de *514*, par W. Neumann. }*41* ♦ 17, 1{. 1247, 1435. [*515*]

Rosanov (M. A.), **Bacon** (C. W.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa) 37 (1915).



fasc. de févr., p. 301/9. [D. 31. XII. 14]. [*Sur la distillation fractionnée*, etc. (En anglais)]. }*6* ♦ 18 ; *41*, 1 ; *53* ♦ 3{. *1047*, *1291*. [*516*]

Rosanov (M. A.), **Bacon** (C. W.), **Schulze** (John F. W.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) 36 (1914). fasc. oct., p. 1993/2004. [D. 25. VII.]. [*Une méthode pour déterminer les tensions partielles et les tensions totales de mélanges binaires, et une théorie de la distillation fractionnée*. (En anglais)]. }*41* ♦ 1 ; *53* ♦ 3{. 1295, 1430, 1912, 2148. [*517*]

***Rosanov** (Martin André), **Bacon** (C. W.), **White** (R. H.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) 36 (1914), fasc. de sept., p. 1803/25. [D. 2. VII.]. [*Une méthode rapide pour mesurer les tensions de vapeur partielles de mélanges liquides*. (En anglais)]. }*41* ♦ 1{. 1099, 1247, 1295. [*518*]

Rosanov (M. A.), **Easley** (Charles W.). — 1. The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) 31 (1909), p. 953/87. *On the Partial Vapor Pressures of Binary Mixtures*. (Trad. allemande : *519*). }*33*, 21 ; *35*, 16 ; *37* ♦ 5 ; *38* ♦ 10 ; *41* ♦ 1 ; *42* ♦ 21 ; *48* ♦ 5{. *127*, *1047*, 1247, 1430, 1437, 1662, 2107. **[519]**

2. *Z. ph. Ch.* 68 (1909/10), fasc. 6 (du 14. I), p. 641/83, 15 fig. [D. Worcester, VI. 09 ; R. 3. VIII. 09]. *Über den Partialdruck binärer Gemische*. (Trad. de *519*, par W. Neumann). }*33*, 21 ; *35*, 16 ; *37* ♦ 5 ; *38* ♦ 10 ; *41* ♦ 2 ; *42* ♦ 21, 17 ; *48* ♦ 5{. *127*, *1047*, 1247, 1430, 1437, 1662, 2107. **[520]**

***Rosanov** (M. A.), **Schulze** (John F. W.), **Dunphy** (R. A.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.) :

a) 36 (1914), p. 2480/95, fasc. de déc. [D. 17. VIII]. [*Les tensions partielles de mélanges ternaires de toluène, tétrachlorure de carbone et bibromure d'éthylène*. (En anglais)]. } {. 2407. [*521*]

b) 37 (1915), p. 1072/9, fasc. de mai [D. 18. I.]. [*Über fraktionierte Destillation mit regulierten Destillieraufsätzen. II. Destillation ternärer Gemische*. (En anglais)]. Partim. }*41* ♦ 2{. 1180, 1456. [*522*]

Roscoe (*Sir* Henry Enfield) [Londres, 7. I. 1833]. — 1. *Ann. Ch. Pharm.* : *a*) (2) 40 [*116* de la Coll.] (1860), p. 203/20. [D. Manchester, fin VI. 60]. *Ueber die Zusammensetzung der wässerigen Saüren von constantem Siedepunkt*. (Trad. anglaise : *526*). }*30*, 14{. *2034/9*. **[523]**

b) (2) 45 [*121* de la Coll.] (1862), p. 346/56 [D. : Manchester, XII. 1861]. *Ueber die Ueberchlorsäure, deren Hydrate und einige Salze derselben*. Partic. p. 351/4 (= trad. allemande de *529*). }*30*, 14{. *2041*. **[524]**

c) (2) 49 [*125* de la Coll.] (1863), p. 319/27. *Ueber die Zusammensetzung der wässerigen Saüren von constantem Siedepunkt. Zweite Mittheilung*. (Trad. allemande de *527*). }*30*, 14{. 101, *2040*. **[525]**

2. The [Quarterly] Journal of the Chemical Society of London :

a) (1) 13 (1861), p. 146/64. *On the Composition of Aqueous Acids of Constant Boiling Point*. (= *523*, en anglais). }*30*, 14{. *2034/9*. **[526]**

b) (1) 15 (1862), p. 270/6. Id. (Trad. allemande : *525*). }*30*, 14{. 101, *2040*. **[527]**

c) (2) 1 (1863), p. 82/8. (Titre de *529*). }*30*, 14{. *2034/9*, *2041*. **[528]**

3. Proceedings of the Royal Society of London (2) 11 (1860/2), p. 493/503 [1861]. *On Perchloric Acid and its Hydrates*. Partim. (Allemand : *525*). }*30*, 14{. *2041*. [*529*]

Roscoe (*Sir* H. E.), **Dittmar** (Wilhelm) [Umstadt, Darmstadt, 14. IV. 1833/1892. III. 10, Glasgow]. — 1. *Ann. Ch. Pharm.* (2) 36 [*112* de la Collection] (1859), p. 327/55. (= *531*, en allemand). Partim. }*9* ♦ 2 ; *30*, 14 ; *59*, 21{. *707*, 1720, *2035*, *2039*. [*530*]

2. The Quarterly Journal of the Chemical Society of London (1) 12 (1860), p. 128/51. *On the Absorption of Hydrochloric Acid and Ammonia in Water*. Partim. }*9* ♦ 2 ; *59*, 21{. *707*, 1720, *2035*, *2039*. [*531*]

3. Annales de Chimie, ou Recueil de Mémoires concernant la Chimie et les Arts qui en dépendent (Paris) (3) 58 (1860), p. 492/503. Partim. (= *531*, en français). }*9* ♦ 2{. *707*, 1720, *2035*, *2039*. [*532*]

Ruer (Rudolf). — *Z. ph. Ch.* 68 (1909/10), f. 1 (26. X. 09), p. 1/31. [R. 28. IV]. — *Über die unüberschreitbare Linie im Dreistoffsystem und ihre Beziehung zum Gesetze der Verbindungsgewichte*. }*52*, 13{. [*532a*]

***Ruff** (Otto) [Wurtemberg, 30. XII. 1871], **Plato** (Wilhelm). — *Ber.* 37 I (1904), p. 673/83. [R. 25. I.]. *Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen*. } {. *2191/2*. [*533*]

Rupert (Frank F.). — The Journal of the American Chemical Society 31 (1909), f. VIII, p. 851/66 (tables) [R. 21. IV]. *A Study of the System Hydrogen Chloride and Water*. Partic. p. 857/65. } {. *2035*. [*534*]

Ryland (Garnett). — 1. American Chemical Journal (Baltimore) 22 (1899), p. 384/96, fasc. 5, de nov. *A Contribution to the Study of Liquid Mixtures of Constant Boiling Point*. [*Ex* : Diss. Johns Hopkins Univ.,

VI. 1898. — Prof. I. REMSEN]. }6, 29 ; 33 ♦ 25 ; 37 ♦ 11 ; 59, 22{. 72, 102, 107, 127, 132, 136, 239, 269, 303, 312, 317, 330, 346, 351, 365, 374, 377, 383, 406, 415, 444, 451, 454a, 455, 458, 514/6, 525, 528, 531, 542, 550, 556, 566, 647, 658/60, 662/3, 660, 706, 707/9, 712, 714, 723, 725, 727, 729, 776, 998, 1003, 1047, 1069, 1071, 1095, 1115, 1169, 1172, 1239, 1241, 1246, 1281, 1295, 1417, 1427, 1452, 1459, 1496, 1639, 1641, 1659, 1680, 1765, 1768, 2107, 2138, 2153. **[535]**

2. The Chemical News (Londres) 81 (1900), p. 15/6, 42/3, 50/1. (= 535). }6, 29 ; 33 ♦ 25 ; 37 ♦ 11 ; 59, 22{. Voir [535]. **[536/8]**

***Sapožnikov** (A. V.). — 1. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. častī :

a) 34 (1902), procès-verbal, p. 965/7. *Ob uprugosti parov azotnoĭ kisloty v smesjach s sernoĭ kislotoĭ.* [Sur la tension de vapeur de l'acide nitrique mélangé à l'acide sulfurique.] (Compte-rendu dans : Bull. Soc. chim. France (3) 30 (1903), p. 1238/9). } {. 2194. [*539*]

b) 35 (1903), p. 1098/112. *Svoĭstva smeseĭ azotnoĭ i sernoĭ kislot.* [Mélanges d'acides nitrique et sulfurique]. } {. 2194. [*540*]

c) 36 (1904), fasc. 3, 4, 5, p. 331/3, 518/32 (1 pl.), 602/5. Id. } {. 2194. [*541/3*]

d) 37 (1905), fasc. 4, p. 374/81 (2 pl.). *Uprugosti i sostav parov azotnoĭ kisloti ud. B. 1, 40 v smesjach s 100 % sernoĭ kislotoĭ.* [Tension de vapeur et composition de la vapeur de mélanges d'acide nitrique 1,4 et de l'acide sulfurique à 100 %]. } {. 2194. [*544*]

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 49 (1904), fasc. 6 (du 6. XII), p. 697/708, 1 fig. *Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische.* (Traduction de *539/40*) } {. 2194. [*545*]

b) 51 (1905), fasc. 5 (du 25. IV), p. 609/26, 2 fig. *Über das Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Zweite Abhandlung.* (Trad. de *541/4*). } {. 2194. [*546*]

c) 53 (1905), fasc. 2 (du 19. IX), p. 225/34, 2 fig. (Titre de *545*). } {. 2194. [*547*]

***Saurel** (Paul Louis). — 1. Journal de Physique et de Chimie (Paris) :

a) 3 (1899), p. 214 et suiv.; *b*) 5 (1901), p. 179 et suiv.; *c*) 6 (1902), p. 629 et suiv. [*548/50*]

2. Thèse, Bordeaux 1900. [*551*]

Schamhardt (Hendrik Coenraad). — *Isothermen van mengsels van benzol en aether.* [Isothermes des mélanges de benzène et d'éther]. Dissertation. Amsterdam 1908. [92 p. in-8° ; 2 pl.]. } {. 1937. [*552*]

Scharlow (L.). — *Voir* [*645*].

Scheffer (Franz Eppo Cornelis). — 1. *Versl. Amst.* 18 (1909/10), p. 885/8. (= 555, en hollandais). }35, 15{. — Cf. 21 (1912), p. 444. **[553]**

2. *Proc. Amst.* 13 (1910/1), p. 31/4. [D. 29. IV ; R. 12. V]. *Appearance of a Maximum and Minimum Pressure with Heterogeneous Equilibria at a Constant Temperature* (Traduction de 553). }35, 15{. — Cf. 15 (1912/3), p. 387. [555]

3. *Z. ph. Ch.* 84 (1913), fasc. 6 (du 7. X.) :

a) p. 728/33 [R. 18. VIII]. *Das System Äther-Wasser.* }24 ♦ 20 ; 64 ♦ 19{. 1708. [556]

b) p. 734/45. [R. 18. VIII]. *Das System Schwefelwasserstoff-Wasser.* } {. 1719. [557]

Scheibler (Helmuth), **Steingroever** (Joseph). — Patente Kl. 12. Nr. 299804. — 2. XI. 1913 [1. VIII. 1917]. *Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von Flüssigkeitsgemischen im kontinuierlichem Betriebe mittels wiederholter fraktionierter Destillation des Flüssigkeitsgemisches und Kondensation der Dämpfe.* [557*a*]

***Scheuer** (Otto). — Anzeiger der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften [math.-naturw. Classe] (Vienne) 1911, p. 304/8. *Untersuchungen über die physikalisch-chemische Eigenschaften von Gasen und binären Gemischen.* } {. 2003. [558]

***Schönfeld** (F.). — *Ann. Ch. Pharm.* (2) 19 [95 de la Coll.] (1855), p. 1/23. *Über den Absorptionscoëfficienten der schwefligen Säure, des Chlors und des Schwefelwasserstoffs.* } {. 1719, 1722/3. [559]

Scholes. — *Voir* Foote [*168*].

***Schreber** (Karl). — Apotheker Zeitung 6 (1892), p. 316/7. *Siedepunkt von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, besonders eines Gemisches von Glycerin und zehnprocentigem Ammoniak.* } {. 2362. [*560*]

Schreinemakers (Franciscus Antoon Hubert) [Roermund, 1. IX. 1864]. — 1. *Z. ph. Ch.* :

**a*) 29 (1899), fasc. 4 (du 15. IX), p. 577/602, 4 fig. [D. VI. 99]. *Gleichgewichte im System : Wasser, Phenol und Anilin.* Partim. }14, 10{. [*561*]

*b) 30 (1899), fasc. 3 (du 1. XII), p. 460/80. [D. VII. 99]. Id. II. Partim. }14, 10{. [562]

*c) 33 (1900), fasc. 1 (du 3. IV), p. 78/98, 14 fig. [D. I. 1900]. *Gleichgewichte im System : Wasser, Phenol und Aceton.* Partim. }14, 10{. 2399. [563]

d) 35 (1900), fasc. 4 (du 20. XI), p. 459/79, 6 fig. [D. IX. Résumé, 21. IV. Acad. Amst.]. *Dampfdrucke binärer und ternärer Gemische.* (Traduction française : *584*). }22, 16, ♦ 22; *24*, 10, ♦ 21, 12; *47* ♦ 19, 13{. 659, 949, 1718, 2389. [564]

e) 36 (1901), fasc. 3 (du 22. II), p. 257/89, 14 fig. [D. XII. 1900]. *Dampfdrucke ternärer Gemische. Erste Abhandlung : Theoretischer Theil.* (Traduction française : *585*). }52, 1, ♦ 15, 13{. [565]

f) Id. fasc. 4 (du 12. III), p. 413/49, 18 fig. [D. XII. 1900]. *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil. Zweite Abhandlung.* (Traduction française : *585*). }52, 1, 21, ♦ 16, 12, 10{. [566]

g) Id. fasc. 6 (du 19. IV), p. 710/40. [D. II. 1901]. *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil. Dritte Abhandlung.* (Traduction française : *585*). }52 ♦ 15, 8{. [567]

h) 37 (1901), fasc. 2 (du 17. V), p. 129/56, 8 fig. *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil. Vierte Abhandlung.* (Traduction française : *585*). }52 ♦ 15, 7{. [568]

i) 38 (1901), fasc. 2 (du 23. VIII), p. 227/55, 6 fig. *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil. Fünfte Abhandlung.* (Traduction française : *585*). }52, 1, 16, ♦ 15, 6, 5; *64* ♦ 8, 3{. [569]

j) 39 (1902), fasc. 4 (du 17. I), p. 485/510, 5 fig. *Dampfdrucke im System : Wasser, Aceton und Phenol. I.* (Traduction française : *586*). }*46* ♦ 6{. 1059, 1718, 2119, 2399. [570]

k) 40 (1902), fasc. 4 (du 15. IV), p. 440/64, 6 fig. Id. II. (Traduction française : *586*). [571]

l) 41 (1902), fasc. 3 (du 25. VII), p. 331/45, 4 fig. Id. III. (Trad. française : *586*). }52, 17{. 2399. [572]

m) 43 (1903), fasc. 6 (du 22. V), p. 671/85, 4 fig. *Einige Bemerkungen über Dampfdrucke ternärer Gemische.* (Traduction française : *587*). }52, 11{. [573]

n) 47 (1904), fasc. 4 (du 15. III), p. 445/70, 3 fig. *Dampfdrucke im System : Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. I.* (Traduction française : *588*). } {. 353, 659, 1059, 1430. [574]

o) 48 (1904), fasc. 3 (du 7. VI), p. 257/88, 5 fig. *Id. II.* (Trad. franç. : *588*). }52, 17{. 353, 659, 1430, 2286a. [575]

p) 82 (1913), fasc. 1 (du 21. I), p. 56/8. [R. 16. X. 12]. *Die Partialdrucke ternärer Gemischen.* } *51* ♦ 17{. [576]

2. Proceedings. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam :

a) 3 (1900/1), p. 1/11. *On the Composition of the Vapour-Phase in the System Water-Phenol with one and with two Liquid Phases.* }*24* ♦ 12 = *64* ♦ 18{. [577]

*b) 16 (1913/4), p. 739/54. *Equilibria in Ternary Systems. XII.* }*14*, 10{. [578]

*c) Id. p. 841/57. Id. *XIII.* *d) Id. p. 1136/52. Id. *XIV.* *e) 17 (1914/5), p. 70/85. Id. *XV.* [579/81]

*f) Id. p. 169/82. Id. *XVI.* }*14*, 10{. *g) Id. p. 767/81. Id. *XVII.* }*14*, 10{. [582/3]

3. Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles (Harlem) :

a) (2) 4 (1901), p. 346/69. *Les tensions de vapeur des mélanges binaires et ternaires.* (Traduction de *564*). }22, 16, ♦ 22 ; *24*, 10, ♦ 21, 12 ; *47* ♦ 19, 13 ; *64* ♦ 21, 18{. 949, 1718, 2389. [584]

b) (2) 7 (1902), p. 99/265. *Tensions de vapeur de mélanges ternaires.* (Traduction de *565/9*). }52, 1, 16, 21, ♦ 15 ; *64* ♦ 8, 3{. [585]

c) (2) 8 (1903), p. 1/68. *Tensions de vapeur de mélanges ternaires. Exemple expérimental. Système : eau, acetone, phénol.* (Trad. française de *570/2*). }*46* ♦ 6 ; *52*, 17{. 1059, 1718, 2119, 2399. [586]

d) Id. p. 395/411. *Quelques remarques sur les tensions de vapeur des mélanges ternaires.* }52, 11{. [587]

e) (2) 9 (1904), p. 279/339. *Tensions de vapeur de systèmes ternaires. Deuxième exemple expérimental : benzène, tétrachlorure de carbone et alcool éthylique.* (Trad. de *574/5*). }52, 17{. 353, 659, 1059, 2286a. [588]

*4. *Versl. Amst.* : a) 8 (1899/900) [21. IV]. }*14*, 10{. [588a]

b) 23 (1914/5), p. 1326/39. [D. 14. V]. *Gleichgewicht in ternären Systemen. XVIII.* }*14*, 10{. [589]

Schulze (Alfred). — 1. *Z. ph. Ch.* 86 (1914), fasc. 3 (du 20. I), p. 309/33, 17 fig. [R. 4. XI. 13]. *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. Das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.* Partic. p. 317/23. }*50*, 19, 27{. 1430. [590]

2. *Voir* Dolezalek [*115/6*].

Schulze (Alfred), **Hock** (Heinrich). — *Z. ph. Ch.* 86 (1914), fasc. 4 (du 3. II), p. 445/57, 8 fig. [R. 4. XI. 13]. *Zur Theorie der binären Gemische. Die Gemische : Benzol-Äthylenchlorid und Benzol-Stannichlorid.* }*49* ♦ 21; *50* ♦ 25{. 1437, 1979. [591]



Schulze (John F. W.). — 1. The Journal of the American Chemical Society (Easton) 36 (1914), fasc. 3 (de mars), p. 498/513. [R 20. XII. 1913]. *Some Physical Properties and the Analysis of Ternary Mixtures of Toluene, Carbon Tetrachloride and Ethylene Bromide.* }{. 592, 2407. [592]

2. *Voir* [517].

***Skirrow** (Frederick William). — *Z. ph. Ch.* 41 (1902), p. 139/60, fasc. 2 (du 8. VII.). *Über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen.* Partie. p. 142, 153/6. }{. 312, 659, 1047, 2107. [594]

***Smits** (Andreas) [Amsterdam], **Leeuw** (H. L. de). — Verslagen K. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Wisk. natuurk. 19 (1910), p. 272/83. [D : 25. VI. R : 16. VII]. *Über das unäre trimolekulare, pseudoternäre System Acetaldehyd, Paraldehyd und Metald.* (Holland.) [= DE LEEUW. Thèse Amst. 1911]. [595]

***Solomonov** (A. S.). — 1. *Ob uprugosti i sostave para rastvorov v vodnom etilovom spirtě. Dissertacija.* [Sur la tension de vapeur et la composition des vapeurs émises par les solutions dans l'alcool éthylique aqueux. Dissertation]. Moscou, 1903. [56 p. in-8°; pl.]. }{. 524. [596]

2. Farmacevt [Le Pharmacien] (Moscou) 1903, p. 583/5, 657/9, 698/700. *Ob uprugosti i sostavě para rastvorov v vodnom etilovom spirtě.* (Extrait de 596). }{. 524. [597/9]

Sorel (Ernest). — 1. *C. R.* de l'Académie des Sciences de Paris :

a) 116 (1893), p. 693/5 [27. III]. *Sur la distillation de mélanges d'eau et d'alcool.* }{. 524. [600]

**b*) 118 (1894), p. 1213/5 [28. V]. *Sur la rectification de l'alcool.* }{. 524. [601]

**c*) 122 (1896), p. 946/8 [27. IV]. *Sur la distill. des acides de la série acétique.* }{. 104/5, 107, 2040. [602]

2. Mémoires de la Société nationale des sciences naturelles et mathématiques de Cherbourg (4) 1 [*31* de la Collection] (1900 ?). p. 193/218. *Sur la distillation de mélanges d'eau avec les premiers alcools de la série grasse.* }{. 523, 524/5, 528. [603]

***Speranski** (Alexandr Vasiljevič). — 1. *Z. ph. Ch.* :

a) 46 (1903), p. 70/8. *Über den Dampfdruck der festen Lösungen.* }35 ♠ 6{. [604]

b) 51 (1905), fasc. 1 (du 21. II), p. 45/58, 1 fig. Id. II. }35 ♠ 6{. [605]

2. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva. Chim.-častĭ (Petrograd). 37 (1905). p. 186/212. (= *604/5* en russe). }*35* ♠ 6{. [606]

Speyers (Clarence Livingston) [New-York, 8. I. 1863]. — *1. The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) 2 (1898), p. 347/61, 362 et suiv., f. de juin. *Molecular Weights of Liquids. I. II.* }*3* ♠ 15{. [607, 607a]

*2. The Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa) 21 (1899 I). fasc. de mars. p. 282/7 [D. 16; R. 17. XII. 98]. *Id. III.* }5, 3{. 659, 707, 1430, 1435. [608]

3. The American Journal of Science (New Haven) (4) 9 [*159* de la Collection] (1900 I), fasc. 53 [V. 1900]. art. 31, p. 341/4 [D. 3. II]. *Some Boiling Point Curves.* }*3* ♠ 15 : *24*, 19{. 659, 1173, 1417, 1430. [609]

***Steele** (Bertram Dillon). **Bagster** (Lancelot Salisbury). — *J. Ch. S. T.* 97 (1910). p. 2607/20. [Lu 3. XI]. *Binary Mixtures of some Liquefied Gases.* }{. 2006/8. [610]

Stewart. — *Voir* Dittmar [*109/10*].

Story (William Edward) [Boston, 29. IV. 1850].— 1. The London, Edinburgh and Dublin, Philosophical Magazine (Londres) (6) 20 (1910), fasc. 115 (juillet), art. VIII, p. 97/121. [D. Worcester, 1. I. 09]. *Partial Pressure of Liquid Mixtures.* (Allemand : *612*). }*51*, 17, 25, ♠ 20{. [611]

2. *Z. ph. Ch.* 71 (1910), fasc. 2 (du 25. I), p. 129/51 [D. Worcester, 24. XII. 08; R. 3. VIII. 09]. *Partialdrucke von flüssigen Gemischen.* (Trad. de *611*, par W. NEUMANN). }*51*, 17, 25, ♠ 20{. [612]

[**Strengers** (Th.)]. — Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, publiées sous le patronage de l'Association internationale des Académies (Paris, Lpz., etc.) :

a) 1 (1910), éd. 1912, 288/96. *b*) 2 (1911), éd. 13, p. 114 5, 218 20. *c*) 3 (1912), éd. 14, p. 115 7. [613 a]

Sukarev (Alexandr N.). — *Z. ph. Ch.* 71 (1910), fasc. 1 (du 18. I), p. 90/108, 4 fig. [D. Moscou, IX. 09; R. 10. IX]. *Über die Eigenschaften der Lösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur.* Partie. p. 98/102 }*23*, 13{. 647, 1060, 1066, 1718, 1728. [615]

***Tammann** (Gustav Heinrich Johann Apollon) [Jamburg, 16. V. 1861 (A. St.)]. — *Ann. Ph. u. Ch.* (3) 32 (1887), p. 683/99. *Über den Einfluss geringer Beimengungen auf die Dampfspannungen von Flüssigkeiten.* [Résumés dans de nombreux Recueils]. }{. 523/4, 659, 1680, 1708. [616]

Taylor (Alfred Ernest). — The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) :

a) 4 (1900), p. 290/305. *Vapour Pressure Relations in Mixtures of Two Liquids I.* }46 ♦ 6{. 1059. [617]

b) Id. p. 355/69. *Id. II.* *c*) Id. p. 675/89. *Id. III.* }37 ♦ 6{. [618/9]

Tiebackx. — *Voir* Leopold [342].

Thayer (E. F.). — 1. The Journal of Physical Chemistry (Ithaca) :

a) 2 (1898), p. 382/4. *Boiling Point Curve for Benzene and Alcohol.* } {. 324. [620]

b) 3 (1899), p. 36/40. *Boiling Point Curves.* } {. 270. 346. 659. 764. 2107. [621]

2. *Voir* Cameron [68].

Thomas (G. L.). — *Voir* [20/2].

Thorpe (Thomas Edward) [Manchester, 8. XII. 1845]. — 1. The Journal of the Chemical Society (Londres) 35 (1879), p. 544/7. *A Contribution to the Theory of Fractional Distillation.* }38 ♦ 17{. 319, 658. [622]

*1*bis*. *J. Ch. S. Tr.* 71 (1897), p. 920/5. *The so-called Hydrates of Isopropylic Alcohol.* Partim. }30 ♦ 11{. 525. [623]

Timmermans (Jean) [Bruxelles, 1882∞]. — *1. Bulletin de la Société chimique de Belgique (Gand) 24 (1910). p. 244/69 [R. 16. III.]. *Sur la purification et les constantes physiques de quelques liquides organiques.* Partic. p. 255. [623a]

2. *Recherches expérimentales sur les Phénomènes de Démixtion des Mélanges liquides.* Thèse, Bruxelles, avril 1911. [212 p. in-8°]. Partic. p. 195/204, 6, 8/9; p. 210 (tabl.). }20 ♦ 10; 22 ♦ 15. 12{. 529, 1940. [624]

3. *Voir* Kohnstamm [268].

Timofeëv (Vladimir Fedorovič). — Bulletin de l'Institut polytechnique de Kiev [en russe] 1905, p. 1/340. [D. 20. VI]. [*Études sur les chaleurs de mixtion des mélanges et solutions non aqueuses* (en russe)]. Partic. le dernier chapitre. — Recension, par ZAWIDZKI, Chemisches Zentralblatt 1905 II, p. 429/38, partic. p. 437/8. — }16, 16{. 127; 258, 70; 312, 19, 46, 53; 103, 8, 32; 515, 14, 50, 66, 80; 658/9, 63, 66, 68; 701/2, 76, 82; 810/2; 913, 25/6, 65, 67; 1005, 71, 95, 98; 1214, 47, 81; 1301; 1417/8, 20, 23, 30, 34; 1502, 59/61; 1659, 61, 80; 1768, 72; 1882; 1911/3, 19, 82/3; 2023; 2107, 53. [625]

Tinker (Frank). — The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (Londres) (6) 32 (1916), p. 295/302, fasc. août. [*La tension de vapeur des mélanges de liquides : théorie cinétique fondée sur l'équation de Dieterici.* (En anglais)]. }5, 5; 18, 12; 41, 3; 45 ♦ 12{. [625a]

***Topsøe** (Haldor Frederic Axel) [Skjelskør, 29. IV. 1842]. — *Ber.* 3 (1870) :

a) p. 400/2. *Über die Darstellung der wässerigen Bromwasserstoffsäure.* } {. 2035/6. [626]

b) p. 402/4. *Tabellen über den Procentgehalt der wässrigen Bromwasserstoff- und Iodwasserstoff-Säure.* } {. 2035/6. [627]

Tower (Olin Freeman) [Brooklyn, 1872], **German** (Albert. F. O.). — The Journal of the American Chemical Society (Easton) 36 (1914), p. 2449/56. *Vapor Pressures of Certain Alcoholic Solutions.* [628]

***Trillat** (J. Auguste). **Cambier** (R.). — Bulletin de la Société chimique de Paris (3) 11 (1894), art. 141, p. 752/60. *Sur les éthers méthyléniques obtenus par l'action du trioxyméthylène et du perchlorure de fer sur les alcools.* Partim. } {. 1714/7. [629]

Tsakalotos (Demetrius E.). — *1. Το Σημειον Ζεσεως και Τηξεως. [Sur l'ébullition et la fusion]. Athènes 1907. (Discours d'agrégation). Partim. [630]

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 71 (1910), fasc. 6 (du 11. III). p. 667/70 [R. 27. XI. 09]. *Darf man aus negativen Dampfdruckkurven von Flüssigkeitsgemischen auf die Existenz von Molekularverbindungen schliessen?* }31, 20. ♦ 9{. 317. 2040, 2107, 2153. [631]

b) 74 (1910), fasc. 6 (du 15. XI), p. 743/6. [R. 11. VII.]. *Einige Bemerkungen über die Dampfdruckkurven.* [Trad. du français, par W. NEUMANN]. [632]

Tyrer (Daniel). — Journal of the Chemical Society (London). Transactions :

**a*) 99 III (1911), art. 185, p. 1633/45. *Latent Heats of Vaporisation of Mixed Liquids. Part I.* [Proceedings, p. 215, 319]. Partim. }18 ♦ 13{. 1117, 1502, 2153. [633]

**b*) 101 I (1912), art. 9, p. 81/90. *Id. II.* Partim. }18 ♦ 13{. 1301, 1502. [634]

c) 101 I (1912), p. 1104/13, fasc. de juin. Id. III. *Mixtures of associated with non-associated liquids; new criteria for the detection of solvates in mixtures of liquids.* [Proc., p. 128]. Partim. }18, 7; 31, 5{. 312, 353, 659, 2107. [635]



Van der Lee (N. J.).— 1. Proefschrift, Amsterd., nov. 1898. (Titre de *637*). }*19* ♣ 5; *23*, 11{. 1718. [*636*]

2. *Z. ph. Ch.* 33 (1900), fasc. 5 (du 1. VI), p. 622/30, 1 fig. *Der Einfluss des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt.* (Extrait de *636*). Partic. p. 628/30. }*19* ♣ 5; *23*, 12{. 1718. [*637*]

Van de Walle (Hector) [Malines, 1884 ∞]. — Bull. Société chimique Belg. (Gand) 27 (1913), fasc. 7, p. 209/17. [R. 30. VI]. *L'isomérie éthylénique du bichlorure d'acétylène.* Partic. p. 212/4. } {. *363*, *631*. [*638*]

***Vesterberg** (Albert). — 1. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi utgifvet af K. Svenska Vetenskaps-Akademien i Stockholm 1 (1903), fasc. 1, p. 33/60 (1 pl.). *Laboratorie-apparater för fraktionerad destillation.* [Appareil de laboratoire pour distillation fractionnée]. Partim. [*639*]

2. Svensk kemisk Tidskrift (Stockholm) 15 (1903), p. 182/90 (1 pl). [Résumé de *639*]. [*640*]

Vincent (Camille Philippe) [Lille, 16. VIII. 1839], **Delachanal** (Antoine Bénédict) [St-Denis, 19. I. 1850]. — 1. *C. R* 90 (1880), p. 747/50. *Note sur quelques propriétés des mélanges de cyanure de méthyle avec l'alcool ordinaire et avec l'alcool méthylique.* Partim. } {. *764/5*. [*642*]

2. Annales de Chimie et de Physique (Paris) (5) 20 (1880), p. 207/17. } {. *Id. 764/5*. [*316*]

3. Bulletin de la Société chimique de Paris (2) 33 (1880 I), p. 405/10. } {. *Id. 764/5*. [*644*]

Vrevskij (Michail Stephanovič). — 1. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva (Petrograd). Chim. časti :

a) 40 (1908), procès-verbaux, p. 539/41. *Metod opredelenija uprugosti i sostava slojnago para rastvorov.* [Méthode de détermin. de la tension de vapeur et de la compos. des mélanges de vapeur.] }*11* ♣ 11{. [*645*]

b) Id. Id. p. 541/2. *Uprugosti i sostav para etilovago spirta i vody.* [La tension de vapeur et la composition de la vapeur de l'alcool éthylique et de l'eau]. } {. 524. [*646*]

c) Id. Id. p. 1778/9. *Uprugosti i sostav para vodnych rastvorov metilovago, etilovago i propilovago spirtov.* [La tension de vapeur et la composition de la vapeur des solutions aqueuses des alcools méthylique, éthylique et propylique]. }*33*, 16{. [*647*]

d) Id. Id. p. 1779/80. *Ob izměnenie sostava nerazdelno kipjaščich smeseĭ.* [Sur la variation de composition des mélanges qu'on ne peut fractionner par distillation]. }*33*, 11{. [648]

e) 42 (1910), p. 1/35, 702/14. [D. 24. VII]. [*Sur la composition et la tv. des solutions. III. L'influence de la temp. sur la composition des solutions*]. (Russe. — Trad. allemande : *653*). }*33*, 11; *41* ♣ 9{. 523/4,8. [649/a]

f) Id. p. 1349/55. [D. 11. XI. 1910]. *O sostavě i uprugosti para rastvorov. IV.* [Id. Sur la variation de composition des mélanges à ébullition isotherme]. (Russe.— Trad. allemande : *653*). }*33*. 11; *34*, 5; *41* ♣ 9{. 524, 528, 2036/7. [650]

g) 43 (1911), p. 1446/57. [D. 27. IX; R. 16. XI]. [*Sur la composition et la tension de vapeur des solutions. V. Sur la variation de tension de vapeur avec la température. Solution et mélange mécanique*]. (Russe. — Trad. allemande : *653*). }2 ♣ 13; *41* ♣ 9{. 528, 1460. [651]

h) 44 (1912), p. 1739/47. [D. 8. XII. 12]. [*Sur la composition et la tension de vapeur des solutions. VI. Sur la règle de Duhem-Margules*]. (Russe. — Trad. allemande : *653*). }2 ♣ 13; *41* ♣ 9{. 524, 528. [652]

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 81 (1912/3), fasc. 1 (du 22. X. 12), p. 1/29, 12 fig. [R. 26. V. 12]. *Über Zusammensetzung und Spannung des Dampfes binärer Flüssigkeitsgemische. Erster Teil.* (Traduction de *649/52*, par W. Kangro). }*33*, 11, 17 : *34*, 1, ♣ 16; *41* ♣ 9{. 523/4, 528, 1460, 2036/7. [653]

b) 83 (1913), fasc. 5 (du 17. VI), p. 551/86, 2 fig. [R. 26. V. 12]. Id. *Zweiter Teil.*

N. B. Les p. 566/9 résument un travail, élaboré en collaboration avec L. Scharlow et N. Zawaridsky, et qui fera l'objet d'une publication spéciale. — }*33*, 11, ♣ 12, 8, 3 : *34*, 1, 5, ♣ 16; *47*, 20; *48* ♣ 21 ; *60*, 14{. 523/4, 528, 1460, 2036/7, 2040. [654]

Waals (Johannes Diderik van der) [Leiden, 23. XI. 1837]. — 1. *Z. ph. Ch.* :

a) 5 (1890), fasc. 2 (du 6. III), p. 133/73, 5 fig. *Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht.* (Traduction de *657*, par W. Ostwald). Passim. }*36*, 21; *38* ♣ 7{. 1722, 2038. [655]

b) 8 (1891), fasc. 2 (du 24. VI), p. 188/214, 3 fig. *Die Grösse des Druckes bei koexistierenden Phasen von Mischungen, besonders bei Salz und Säurelösungen.* Partim. }*3* ♣ 6{. 1115. [656]

2. Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles (Harlem) : *a*) (1) 24 (1890), p. 1/56. *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes.* Partic. p. 22 et suiv. (= *655*, en français). }*36*, 21; *38* ♣ 7{. 1722, 2038. [657]

b) (2) 7 (1902), p. 343/442. *Systèmes ternaires.* Partic. p. 360 et suiv. }*52*, 16, 19; *64* ♣ 22{. [*658*]

c) (2) 8 (1903), p. 69/81. *Sur les conditions d'existence d'un minimum de température critique chez un système ternaire.* (Traduction de *671*; cf. *669*). }*35* ▲ 11{. [659]

d) (2) 10 (1905), p. 113/20. *Déduction de la formule qui fait connaître la relation entre la composition des phases coexistentes d'un mélange binaire.* (Traduction de *670*). }*38*, 6{. [660]

**e*) (2) 11 (1906), p. 115/48, f. d'avril. *Contributions à la théorie des mélanges binaires.* (Trad. angl.). [*661*]

**f*) (2) 13 (1908), p. 17/90. Id. **g*) Id. p. 199/259. Id. [*662/3*]

**h*) (2) 14 (1909), p. 181/221. Id. **i*) Id. p. 389/465. Id. }*38*, 2. 6{. [*664/5*]

**j*) (2) 15 (1911), p. 126/60. Id. **k*) (3) 3 (1913), p. 196/227. Id. [*666/7*]

3. *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Teil 2. : Binäre Gemische* (2. Aufl.), Leipzig 1900. [VII, 192 p.; gr. in-8°; 23 fig.; 6 M.]. Partic. p. 19. 20, 137, 146/64 (§ 10), etc.

Tr. franç., par VAN LAAR. }*3* ▲ 18, 6 : *24*, 24 ; *26*, 13 ; *32*. 7 ; *35*, 18, ▲ 20, 16 ; *38*, 13 : *40*, 2 ; *44* ▲ 2, *50*, 13{ (1). [668]

4. Proceedings of the Sections of Sciences. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (2) :

a) 5 (1902/3), p. 225/35. *On the Conditions for the Occurrence of a Minimum Critical Temperature of a Ternary System.* (Trad. de *671*). }*52* ▲ 4 ; *53* ▲ 1 ; *35* ▲ 11 ; *54* ▲ 10{. [669]

b) 7 (1904/5), p. 156/62. *Derivation of the Formula which gives the Relation between the Concentration of Coexisting Phases for Binary Mixtures.* (Cf. *660*). }*38*, 6{. [670]

5. *Versl. Amst.* : *a*) 8 (1899/900) [30. VI]. *Eigenschappen van druklijnen.* }*3* ▲ 18 ; *37* ▲ 17 ; *16*, 1{. [*670a*]

b) 11 (1902/3), p. 227 et suivantes. }*52*, 16. 19{. [*672*]

c) Id. p. 285/94. *Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een ternair stelsel.* (Trad. française : *659* ; anglaise : *669*). }*35* ▲ 11 ; *52* ▲ 4 ; *53*, 1 ; *54* ▲ 10{. [671]

Waals (J. D. van der), **Kohnstamm** (Ph.). — *Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit Gasförmig-Flüssigen Phasen. Nach Vorlesungen.* Zweiter Teil, Leipzig 1912. [XVI, 646 p.; in-8°]. Partic. p. 80/5, 104/20, 135/8, 158/93, 275/7, 280/4, 308/26. 405, 471/80. — N. B. : 1re éd., 1908. — }*7* ▲ 6 ; *8* ▲ 2 ; *10*, 3 ; *23* ▲ 5 ; *32*, 6 ; *34* ▲ 21 2, 10, 2 ; *35* ▲ 5 ; *37* ▲ 16 ; *38*, 13. ▲ 10 ; *44* ▲ 1 : *46*. 5, 9{. *1718*. [673]

Wade (John). — 1. *J. Ch. S. Tr.* 87 II (1905), p. 1656/68. *The Influence of Water and Alcohols on the Boiling Point of Esters. I. A Modification of Markownikoff's Method of Preparation.* } {. *550*, *1690*, *2304*. [*674*]

2. *Proc. Ch. S.* 21 (1905), p. 240. Id. } {. *550*, *1690*, *2304*. [*675*]

Wade (John), **Finnemore** (Horace). — 1. *J. Ch. S. T.* :

a) 85 II (1904), p. 938/49. *Influence of Moist Alcohol and Ethyl Chloride on the Boiling Point of Chloroform.* } {. *346*, *1168a*, *1261*, *2231*, *2244*, *2359*. [*676*]

b) 95 II (1909), p. 1842/54. *Ethyl Ether. Part I. The Influence of Water and Alcohol on its Boiling Point.* }*24* ▲ 20{. *1708*, *2359*. [*677*]

2. *Proc. Ch. S.* : *a*) 20 (1904), p. 163. (Titre, r. de *676*) ; *b*) 25 (1909), p. 236. (Titre, r. de *677*). [*678/9*]

Wade (John), **Merriman** (R. W.). — *J. Ch. S. Tr.* 99 (1911), p. 997/1011. *Influence of Water on the Boiling Point of Ethyl Alcohol at Pressures Above and Below the Atmospheric Pressure.* [Proc., p. 65]. }*5*. 8 ; *30*, 20 ; *32*, 11{. *524*. [680]

Wallace (Thomas Arthur), **Atkins** (William Ringrose, Gelston). — 1. *Proc. Ch. S.* 28 (1912), p. 141. p. 231. (Respectivement titres de *680 c*, *680 d*). [*680a, b*]

2. Journal of the Chemical Society. Transactions (Londres) :

a) 101 II (1912), p. 1179/84 (art. 124). *Properties of Mixtures of Allyl Alcohol and Water. I.* } {. *527*. [680c]

b) 101 III (1912), p. 1958/64 (art. 208). *Properties of Mixtures of Allyl Alcohol, Water, and Benzene. Part II.* } {. *243*, *662*, *2334*. [680d]

Wanklijn (James Alfred) [Ashton-under Lyne, 18. II. 1834]. — 1. Proceedings of the Royal Society of London (2) 12 (1863), p. 534/5 [R. 17. IV]. *On the Distillation of Mixtures : a Contribution to the Theory of Fractional Distillation.* (Trad. allemande : *682*). }*38* ▲ 20{. *317*. [*681*]

2. *Ann. Ch. Pharm.* (2) 52 [*128* de la Collection] (1863), p. 328/30. *Ueber die Destillation von Gemischen ; ein Beitrag zur Theorie der fractionirten Destillation.* (Trad. de *681*). }*38* ▲ 20{. *317*. [682]

3. Chemisches Centralblatt (Leipzig) 1864, p. 736. (Résumé de *682*). }*38* ▲ 16{. [*683*]

---

(1) Manque à l'Université et à la Bibliothèque Royale de Bruxelles !!

(2) On peut consulter aussi : 3 (1900), p. 170 ; 4, p. 448, 539 ; 10, p. 541, 665, 862 ; 11, p. 88, 221.

4. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine (Londres) (4) 45 (1873 I), fasc. 298 (févr.), p. 129/33 (art. XVII). *On Fractional Distillation.* }38 ♣ 16{. 1720. **[684]**

*5. Archiv für Pharmacie. Zeitschrift des deutschen Apothekervereins 203 (1873), p. 421. *Verhältnis, in welchem Ammoniak aus schwachen Lösungen abdestillirt.* (Anglais : *686*). } {. 1720. **[685]**

*6. Pharmaceutical Transactions of England 28 (1873), p. 514. (Allemand : *685*). } {. 1720. **[686]**

7. *J. Ch. S. London* (2) 11 (1873), p. 345/6. (Titre et résumé de *684*). **[687]**

Warfel. — *Voir* [*125*]. **Weaver.** — *Voir* [*293*].

***Wegscheider** (Rudolf Franz Johann) [Gross Becskerek, 8. X. 1859]. — 1. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften (Vienne) 20 (1899), p. 320 et suiv. *Dissociation der Chlorwasserstoffmethyläthers.* } {. 2042. **[688]**

2. Sitzungsberichte Kaiserl. Akademie der Wissenschaften (Wien) 108 (1899), 16 p. Id. } {. 2042. **[689]**

Weisswange. — *Voir* [*476*]. **White.** — *Voir* [*518*].

***Wilson** (J. Arthur). — Journal of the Society of Chemical Industry (Londres) 7 (1890), p. 15. *Destillation der Essigsäure.* } {. 104. **[690]**

Winkelmann (Adolf August) [Dorsten. Westphalie, 17. X. 1848/1910.VII. 24, Iena].— 1. *Ann. Ph. u. Ch.* (3) 39 (1890), p. 1/15. *Über die Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen.* }37 ♣ 12; *41* ♣ 23, 6{. 528. **[691]**

2. *Voir* Graetz [*202*].

Withers. — *Voir* Forster [*169*].

***Worley** (Ralph Palliser). — *J. Ch. S. Tr.* 105 (1914), janv., p. 273/82. *The Surface Tension of Mixtures. Part II. Mixtures of Perfectly Miscible Liquids and the Relation between Their Surface Tensions and Vapour Pressure.* [Proc.. p. 360]. } {. 524, 1047, 2046. **[692]**

Wróczynski (Adam). — Journal de Chimie Physique (Genève, Paris) 6 (1908), p. 500/4. *Remarques sur la théorie de l'action mutuelle des corps en dissolution, d'après les données de leurs tensions de vapeur.* }*31*, 12; *13*, 20{. 1437. **[693]**

Wüllner (Friedrich Hugo Anton Adolf) [Düsseldorf, 31. VI. 1835]. — 1. *Ann. Ph. u. Ch.* :

a) (2) 105 (1858), p. 478/85. *Einige Bemerkungen zum Aufsatz des Herrn Kirchhoff: « Über... »*[*254*]. **[694]**

b) (2) 106 (1858), p. 632/7. *Entgegnung auf die Erwiderung des Herrn Kirchhoff.* [*255*]. } {. 251. **[695]**

c*) (2) 129 (1866), p. 353/66. *Über die Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen.* }17 ♣ 5{. 524, 782, *1680*. **[696]

d) 5. Erg. 11 (1884). } {. 524. **[697]**

2. Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn. 1866, p. 66/8. (Titre de *696*). }*17* ♣ 5{. 782. **[698]**

Wulf (Paul). — Inaugural-Dissertation, Berlin, 26. VI. 1885. *Beiträge zur Kenntnis der fraktionirten Destillation.* } {. 241, 650, 707, 1174. **[699]**

Ydo (Eduard). — Proefschrift. Leiden 1899. }*36*, 21{. **[699a]**

Young (Sydney) [Farnmouth, 29. XII. 1857]. — 1. Thorpe's *Dictionary of Applied Chemistry*. I, Londres 1890, p. 691 et suiv. *Distillation.* Partim. **[700]**

*2. J. of the Soc. of Ch. Industry (Lond.) 19 (1900), p. 1072/5. *Experiments on Fractional Distillation.* **[701]**

3. Journal of the Chemical Society. Transactions (Londres) :

a) 81 I (1902), p. 707/17. fasc. juin. *The Preparation of Absolute Alcohol from Strong Spirit* (Cf. *711*). }*60* ♣ 15.{ *524*, *1902*, *2314*. **[702]**

b) Id. p. 768/76. *The Vapour Pressures and Boiling Points of Mixed Liquids. Part I.* }*4*, 7. 16{. 238; *319*, *53*; *648*, *52*, *55*, 57, 68; 706/7, *1047*, 1195; 1247, 66; 1659. 80, 82; 1700; 1907. 12, 20; *2107*. **[703]**

c) 83 I (1903), p. 68/77, fasc. janvier. Id. *Part III.* }*5* ♣ 21{. 238; *319*, 53; 523/*4*, 28; 637, *48*, 52, 55, 57, 58/9; *603*, *66*, 68; 706, *7/8*, 17; *1047*; 1183/5. 95/6; 1247, 66; 1430; 1659. *80*, 82; 1700, 31/2. 36/7; 1895/7. *1902*, *05*, *07*, *12*, *20*, *37*; *2107*. **[704]**

d) Id. fasc. janvier, p. 77/83. *Note on Mixtures of Constant Boiling Points.* }*16* ♣ 2{. 319, 528. **[705]**

4. Proceedings of the Chemical Society (Londres) :

a) 18 (1902), p. 107. (Titre, rés. de *703*). *b*) Id. p. 215/6. [Lu 19; R. 26. XI]. (Titre, rés. de *705*). **[706/7]**

c) Id. p. 218/9. [R. 19 et 26. XI]. (Titre et résumé de *704*). **[708]**



5. The Chemical News (Londres) :

a) 86 (1902 II), f. du 12. XII, art. 167, p. 290 I/II (= *707*). *b*) Id. id., p. 290 I/II. (T., r. de *704*). [709/10]

6. The Pharmaceutical Journal (Londres) :

a) (4) 14 [*68* de la Collection] (1902 I), fasc. du 10. V, p. 404 II/5 I. *Preparation of Absolute Alcohol from Strong Spirit. — Properties of Mixtures of Alcohol and Water.* }*60* ♦ 15{. *524, 2314.* [710a]

b, c) (4) 17 [*71* de la Collection] (1903 II), fasc. du 1. VIII, p. 166 I/II, p. 208 I/II. (Titre et résumé de *702*). }*60* ♦ 15{. *524, 2314.* [*711, 711a*]

7. *Fractional Distillation,* Londres 1903 [XII, 284 p. ; in-8°]. [Préface, août 1903]. Passim. }*4*, 5, 15 ; *5* ♦ 24, 15; *12*, 3; *11* ♦ 15, 5; *45* ♦ 21; *54*, 27, ♦ 4; *56*, 7{. *416*, 42, *56*; 523/*4*, 28, *31*; *648*. 57, 589, 63, *66*, 68; 717, *1047*, 1185, *1301*; 1430, 35, 37; *1682*, 1736; *1902*, 12, 20; *2107*; 2311, 22, 28. [*712*]

8. Revue générale des Sciences pures et appliquées (Paris) 15 (1904), p. 981/91. *Quelques propriétés physiques des liquides purs et des mélanges.* Partic. p. 986. [*713*]

9. Nature (Londres) 70 (1904), p. 377/82. *Opening Address of the Section of Chemistry at the British Association.* Partic. la fin. [*714*]

10. *Stoichiometry,* Londres, New-York, Bombay, Calcutta, 1908. [LXI, 381 p. in-12°. Collection *Sir* W. Ramsay]. Partic. p. XXXV (Ramsay), p. 268/92, 289/90. } {. *707*, 2322. [*715*]

11. *Voir* Jackson [*234/6*], Ramsay [*162/3*].

Young (Sydney), **Fortey** (Emily C.). — 1. Journal of the Chemical Society. Transactions (Londres) :

a) 81 I (1902), p. 717/39, fasc. de juin. *The Properties of Mixtures of the Lower Alcohols with Water-* }*16* ♦ 3 ; *30*, 19, ♦ 10 ; *32*, 11 ; *33* ♦ 26 ; *59* ♦ 5 ; *61* ♦ 15, 7{. 523, 24/*6*, 28, *31*, 33. [716]

b) Id. p. 739/52, fasc. de juin. *The Properties of Mixtures of the Lower Alcohols with Benzene and with Benzene and Water.* }*59*, 3, 6{. *526*; *658/61*, *63*, *66*, 68; 2313/*4*, 28, *39/40*, 46. [717]

b) Id. p. 752/68, fasc. de juin. *Fractional Distillation as a Method of Quantitative Analysis.* }*56*, 7, ♦ 23{. 525, 33; *647*, 58/*9*. [718]

d) 83 I (1903), p. 45/68, fasc. de janv. *The Vapour Pressures and Boiling Points of Mixed Liquids. Part II.* }*4*, 7, 16; *15* ♦ 15; *61* ♦ 15{. *524*, 26, 28, *31*, 33; *658/9*, *66*; 1430, 1736; 1902, 20. [719]

2. Proceedings of the Chemical Society (Londres) :

a) 18 (1902), p. 105. (Titre et résumé de *716*). }Voir *716*{. *b*) Id. p. 105/6. (Titre et r. de *717*). [720/1]

c) Id. p. 216/8. [Lu 19. R. 26. XI]. (Titre et résumé de *719*). }*4*, 7, 16; *15* ♦ 15{ [722]

3. The Chemical News 86 (1902 II), f. du 12. XII, p. 290 II 1 I. (= *722*). }Voir *722*{. 1193a, 1194. [723]

*Załoziecki (Roman). — Chemik Polski (Varsovie) 1 (1901), p. 11/6. *Przyczynek do teoryi destylacyi zapomocą pary.* [Contribution à la théorie de la distillation à l'aide de la vapeur]. Partim. [*724*]

Zawaridsky (N.). — *Voir* [*654*].

Zawidzki (Jan Victor Tomasz von) [Gt Plock, Pologne, 20. XII. 1866]. — 1. Inaugural-Dissertation, Leipzig 1900. (Voir *726*). [725]

2. Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig) :

a) 35 (1900), fasc. 2 (du 16. X), p. 129/203. [R. 16. X]. *Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische.* }2, 27; *4*, 1, 15, ♦ 8; *15* ♦ 10; *24* ♦ 7; *30* ♦ 22; *31*, 12; *33* ♦ 19; *36*, 24, ♦ 22; *39*, 3, 6, ♦ 10; *40*, 8; *41*, 5, ♦ 18, 5; *43* ♦ 13; *44*, 9, ♦ 7; *45* ♦ 22; *46* ♦ 23, 1; *48*, 20, ♦ 6; *49*, 23; *59*, 11; *60*, 12{. *127*, *32*; 270, *524*, *659*, 782; 926, 95; 1005, 47; *1115*, 73, 77, 93; 1247, 95; 1430, 37, 60; 1659, 82; *1726*; 1937, 99; *2043*, *46*, 7, *49*; 2107. [726]

b) Id., fasc. 6 (du 31. XII), p. 722. *Berichtigung.* }*39* ♦ 20{. [*727*]

c) 46 (1903), p. 21/9. *Über das « Regnault'sche Gesetz » von Duhem.* }*23* ♦ 20, 1; *24* ♦ 16, 13; *32* ♦ 11; *33* ♦ 19, 17{. 423, *1708*. [*728*]

d) 69 (1909), p. 630/62. *Über die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische.* }*31*, 25; *33*, 6; *39* ♦ 3; *40* ♦ 7, 1; *43*, 13; *44*, 19, 21, ♦ 25; *45*, 27, ♦ 24; *48*, 14, 24, ♦ 3; *49* ♦ 17{. 1195. [729]

3. Prace matematyczno-fizyczne (Varsovie) 13 (1902), p. 11/106. [*Études expérimentales sur la tension et la composition des vapeurs émises par les mélanges liquides binaires*]. (∽ *726*, en polonais). }Voir *726*{. *127*, *132*, 270, 1193, *1301*, *1708*, 1999. [730]

LISTE CHRONOLOGIQUE

Abréviations : *al.* = *et alius* ou *et alii*; d. = daté; r. = remis à la Rédaction; imp. = imprimé; f. = fascicule; VIII = août; XII = décembre; Coll. = collection.

N. B. — Les nombres placés entre crochets, devant les noms d'auteurs, renvoient à la précédente liste (alphabétique).

[102] **Dalton.** *N. Syst. Naturwiss.* 2, Berlin 1813.
[103] **Dalton.** Neues J. Chem. Phys. (1) 28 (1820).
[410] **Mitscherlich.** J. techn. ök. Chemie 8 (1830).
[411] **Mitscherlich.** Ann. Ph. u. Ch. (2) 18 (1830).
[412] **Mitscherlich.** J. Instit. Gr. Britain 1 (1831).
[344a] **Liebig.** Ann. Ch. Phys. (Paris) (2) 49 (1832).
[179] **Gay-Lussac.** Ann. Chim. Phys. (2) 49 (1832).
[104] **Dalton.** Jahrb. Fortschr. ph. W. 11 (1132).
[180] **Gay-Lussac.** Ann. Ph. u. Ch. (2) 35 (1832).
[353] **Magnus.** Ann. Ph. u. Chem. (2) 38 (1836).
[35] **Bineau.** Ann. Chimie et Phys. (3) 7 (1843).
[105] **Dalton.** Berzelius, *Lehrbuch Chemie* 1, 5e éd., Dresde, 1843.
[372] **Marignac.** Ann. Chim. Phys. (3) 39 (1853).
[374] **Marignac.** Arch. sc. phys. nat. (1) 22 (1853).
[376] **Marignac.** Ann. Chemie und Pharm. (2) 12 [*88* de la Collection] (1853).
[377] **Marignac.** J. prakt. Chemie (1) 61 (1853).
[457] **Plücker.** Ann. Chemie und Pharm. (2) 16 [*92* de la Collection] (1854).
[358] **Magnus.** Philos. Magaz. (4) 9 (1854), f. janv.
[480,2] **Regnault.** Cosmos (Paris) 5 (1854).
[373] **Marignac.** Archiv Pharmacie (2) 79 (1854).
[381] **Marignac.** Polytech. J. (Stuttgart) 133 (1854).
[357] **Magnus.** L'Institut [sc. m. phys. nat.] 1854.
[375] **Marignac.** Chem. Centralblatt (Leipzig) 1854.
[487] **Regnault.** Arch. sc. phys. nat. (1) 27 (1854).
[378] **Marignac.** Neues Jahrbuch Pharm. 1 (1854).
[456] **Plücker.** Cosmos (Paris) (1) 5 (1854).
[380] **Marignac.** Polytech. Centralbl. (2) 8 ? (1854).
[479] **Regnault.** C. R. Ac. P. 39 (1854) [28. VIII].
[490] **Regnault.** Amer. J. Sc. Arts (2) 19 (1854).
[354] **Magnus.** Ann. Phys. u. Chem. (2) 93 (1854).
[356] **Magnus.** C. R. Acad. sc. P. 39 (1854) [13. XI].
[483/6] **Regnault.** L'Institut (Paris) 1854.
[379] **Marignac.** Neues Jahrbuch Pharm. 2 (1854).
[455] **Plücker.** Ann. Phys. u. Chem. (2) 92 (1854).
[488] **Regnault.** Ann. Phys. u. Chem. (2) 93 (1854).
[489] **Regnault.** Ann. Chemie u. Pharm. (2) 16 [*92* de la Collection] (1854).
[492] **Regnault.** Philos. Magazine (Lond.) (4) 9 (1854).
[559] **Schönfeld.** Ann. Chemie u. Pharm. (2) 19 [*95* de la Collection] (1855).
[493] **Regnault.** J. Pharm. sc. access. (2) 27 (1855).
[252] **Kirchhoff.** Ann. Phys. u. Ch. (2) 103 (1858).
[253] **Kirchhoff.** Ann. Phys. u. Ch. (2) 104 (1858).
[254] **Kirchhoff.** Ann. Phys. u. Ch. (2) 104 (1858).
[694] **Wüllner.** Ann. Phys. u. Ch. (2) 105 (1858).
[255] **Kirchhoff.** Ann. Phys. u. Ch. (2) 106 (1858).
[695] **Wüllner.** Ann. Phys. u. Ch. (2) 106 (1858).
[530] **Roscoe,** *al.* Ann. Chemie und Pharm. (2) 36 [*112* de la Collection] (1859).
[209] **Hämmerle.** Sitzgsb. Ak. W. Wien 59 II (1859).
[531] **Roscoe,** *al.* Q. J. Ch. Soc. Lond. (1) 12 (1860).
[523] **Roscoe.** Ann. Ch. u. Pharm. (2) 40 [*116* de la Coll.] (1860) [d. Manchester, fin VI. 60].
[532] **Roscoe,** *al.* Ann. Ch., Rec. Arts (3) 58 (1860).
[54] **Buignet.** C. R. Ac. sc. Par. 52 (1861) [27. V].
[55] **Buignet.** J. Pharm. sc. access. (3) 40 (1861).
[355] **Magnus.** Ann. Ph. u. Chem. (2) 112 (1861).
[529] **Roscoe.** Pr. R. S. Lond (2) 11 (1860/2) [1861].
[23] **Bauer.** Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. (1861).
[526] **Roscoe.** Q. J. Chem. Soc. Lond. (1) 13 (1861).
[494] **Regnault.** M. Acad. sc. Inst. Fr. (2) 26 (1862).
[527] **Roscoe.** Q. J. Chem. Soc. Lond. (1) 15 (1862).
[524] **Roscoe.** Ann. Chemie und Pharmacie (2) 45 [*121* de la Collection] (1862).
[525] **Roscoe.** Ann. Chemie und Pharmacie (2) 49 [*125* de la Collection] (1863).
[126] **Dronke.** Dissertation Univ. Marbourg 1862.
[681] **Wanklyn.** Proceedings R. Society London (2) 12 (1863) [r. 17. IV].
[106] **Deicke.** Ann. Phys. und Chem. (2) 119 (1863).
[158] **Erlenmeyer.** Ann. Chemie u. Pharm. (2) 50 [*126* de la Collection] (1863).
[27] **Berthelot.** C. R. Acad. sc. Paris 57 (1863) [24. VIII].
[682] **Wanklyn.** Ann. Chemie und Pharm. (2) 52 [*128* de la Collection] (1863).
[394] **Maumené.** C. R. Ac. sc. P. 57 (1863) [7. XII].
[29] **Berthelot.** Ann. Chemie u. Pharm. (2) 52 [*128* de la Collection] (1863).
[127] **Dronke.** Z. Math. u. Phys. (Leipzig) 7 (1863).
[28] **Berthelot.** C.R.Ac.sc.Par.57 (1863) [17. XII].
[30] **Berthelot.** J. Pharm. sc. access. (2) 44 (1863).
[528] **Roscoe.** J. Chem. Soc. London (2) 1 (1863).
[31] **Berthelot.** Ann. Ch. Ph. (4) 1 (1864) [1863].
[395] **Maumené.** C. R. Ac. sc. P. 57 (1863) [21. XII].
[325a] **Lea.** Philos. Magaz. (4) 28 (1864), f. de juill.
[3] **Alluard.** C. R. Acad. sc. Paris 58 (1864).

[325b] **Lea.** Amer. J. sc. Arts (N. Hav.) (2) 37 (1864).
[33] **Berthelot.** Bull. S. chim. Paris (2) 1 (1864).
[4] **Alluard.** Ann. Chim. Ph. (Paris) (4) 1 (1864).
[325c] **Lea.** J. prakt. Chemie (Leipzig) (1) 92 ? (1864).
[61a] **Bussy,** *al.* Ann. Chim. Ph. (Paris) (4) 3 (1864).
[5] **Alluard.** Z. Chemie u. Pharmacie 7 (1864).
[60] **Bussy,** *al.* C. R. Acad sc. P. 59 (1864) [24. X].
[6] **Alluard.** Bull Soc. chim. Paris (2) 2 (1864).
[683] **Wanklyn.** Chem. Centralbl. (Leipzig) 1864.
[8] **Alluard.** Z. gesammt. Naturwiss. 33 (1864).
[34] **Berthelot.** Chem. Centralbl. (Leipzig) 1864.
[7] **Alluard.** Ann. Phys. u. Chem. (2) 123 (1864).
[396] **Maumené.** Chem. Centralbl. (Leipzig) 1864.
[32] **Berthelot.** J. prakt. Chem. (Lpz) (1) 92 (1864).
[61] **Bussy,** *al.* J. Pharm. sc. access. (3) 46 (1864).
[349] **Linnemann.** Ann. Chemie u. Pharm. (2) 60 [*136* de la Collection] (1865) [1864/5].
[62] **Bussy,** *al.* Ann. Chimie et Phys. (4) 4 (1865).
[696] **Wüllner.** Ann. Phys. u. Chem (2) 129 (1866).
[698] **Wüllner.** Sitzgsb. Ges. Naturwiss. Bonn 1866.
[251] **Khanikov,** *al.* Ann. Chim. Ph. (4) 11 (1867).
[88] **Chancel.** C. R. Acad. sc. P. 68 (1869) [15. III].
[90] **Chancel.** Ann. Chem. u. Pharm. 151 (1869).
[200] **Gore.** J. Chem. Soc. London (2) 7 [22 de la Collection] (1869).
[210] **Hämmerle.** Naturforscher (Berlin) 2 (1869).
[201] **Gore.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. 159 (1869).
[89] **Chancel.** Bull. Soc. chim. Paris (2) 12 (1869).
[305] **Kundt.** Ann. Phys. und Chem. (2) 140 (1870).
[626] **Topsøe.** Ber. deutsch. Chem. Ges. 3 (1870).
[306] **Kundt.** Arch. sc. phys. natur. (2) 39 (1870).
[627] **Topsøe.** Ber. deutsch. chem. Ges. 3 (1870).
[307] **Kundt.** Philos. Mag. (4) 40 (1870). f. de déc.
[397] **Mendeleëv.** Les Mondes (Paris) (2) 22 (1870).
[63] **Butlerov.** Z. fiz.-ch. Obšč. (Petr.) 3 (1871).
[154] **Dupré,** *al.* Ann. Chim. et Phys. (4) 23 (1871).
[64] **Butlerov.** Bull. Acad. sc. St-Pétersbourg (3) 16 (1871) [6. 18. IV].
[449] **Pierre,** *al.* J. Pharm. sc. access. (3) 14 (1871).
[229] **Howard.** Chemical News (Londres) 23 (1871).
[447] **Pierre,** *al.* C. R. Ac. sc. P. 73 (1871) [4. IX].
[450] **Pierre,** *al.* Ann. Chim. et Ph. (4) 25 (1872).
[152] **Dupré.** Proc. R. Soc. London (2) 20 (1872).
[443] **Pierre.** C. R. Ac. sc. Paris 74 (1872) [22. I].
[151] **Dupré.** Phil. Tr. R. Soc. Lond. 162 (1872).
[448] **Pierre,** *al.* C. R. Ac. sc. P. 74 (1872) [19. II].
[65] **Butlerov.** Ann. Ch. Ph. (Paris) (4) 27 (1872).
[444] **Pierre.** Les Mondes (Paris) (2) 27 (1872).
[445] **Pierre.** Bull. Soc. chim. Paris (2) 17 (1872).
[66] **Butlerov.** Ann. Chem. u. Pharm. 162 (1872).
[446] **Pierre.** Naturforscher (Berlin) 5 (1872).
[451] **Pierre,** *al.* Ann. Chim. et Phys. (4) 26 (1872).
[684] **Wanklyn.** Philos. Magazine (4) 45 (1873 I).
[191] **Glashan.** Phil. Mag. (4) 45 (1873 I) [d. 24. II].
[685] **Wanklyn.** Archiv Ph. Z. Apoth. 203 (1873).
[96] **Cintolesi.** Ber. deutsch. Ch. Ges. 6 I (1873).
[686] **Wanklyn.** Pharm. Trans. Engl. 28 (1873).
[153] **Dupré.** Ann. Ph. Ch. (Leipzig) (2) 148 (1873).
[687] **Wanklyn.** J. Chem. Soc. Lond. (2) 11 (1873).
[464] **Raoult.** Ann. Chimie et Phys. (5) 1 (1874).
[465] **Raoult.** Ann. Chimie et Phys. (5) 1 (1874).
[170] **Friedel.** C. R. Acad. sc. P. 81 (1875) [19. VII].
[133] **Duclaux.** C. R. Acad. sc. P. 81 (1875) [19. VII].
[170a] **Friedel.** C. R. Acad. sc. P. 81 (1875) [2. VIII].
[171] **Friedel.** Bull. Soc. chim. Paris (2) 24 (1875 II).
[131] **Duclaux.** Ann. Chimie et Phys. (5) 7 (1876).
[109] **Dittmar,** *al.* Chem. News (London) 33 (1876).
[188] **Gibbs.** Trans. Connecticut Acad. Arts Sc. 3 (1874/8), éd. 1878 [1876].
[419] **Naumann.** Ber. deutsch. ch. Ges. 10 (1877).
[110] **Dittmar,** *al.* Pr. Glasg. Phil. Soc. 10 (1877).
[420] **Naumann.** Ber. deutsch. ch. Ges. 10 (1877).
[421] **Naumann.** Ber. deutsch. ch. Ges. 10 (1877).
[134] **Duclaux.** C. R. Acad. sc. Paris 86 (1878).
[351] **Lunge.** Ber. deutsch. chem. Ges. 11 (1878).
[134a] **Dühring.** *Ration. Phys. u. Ch.* Leipzig 1878.
[132] **Duclaux.** Ann. Chimie Phys. (5) 14 (1878).
[326] **Le Bel.** C. R. Acad. sciences Paris 88 (1879).
[622] **Thorpe.** Q. J. Chem. Soc. (London) 35 (1879).
[67] **Calm.** Ber. d. ch. Ges. 12 I (1879) [r. 5. IV].
[47] **Brown.** J. Chem. Soc. (London) 35 (1879).
[220] **Hecht.** Verhandl. physik.-medicin. Ges. Würzburg (2) 14 (1880), Sitzgsb. [5. V. 1879].
[642] **Vincent,** *al.* C. R. Acad. sc. Paris 90 (1880).
[398] **Mendeleëv.** Z. fiz.-chim. Obščestva 12 (1880).
[643] **Vincent,** *al.* Ann. Chimie Ph. (5) 20 (1880).
[48] **Brown.** J. Chem. Soc. London 37 (1880).
[644] **Vincent,** *al.* Bull. Soc. ch. Paris (2) 33 (1880).
[271] **Konoválov.** Ann. Phys. u. Chem. (3) 14 (1881).
[440] **Pictet.** C. R. Travaux Soc. helvét. Aarau 1881.
[49] **Brown.** J. Chem. Soc. London 39 (1881).
[441] **Pictet.** Archiv sc. phys. natur. (3) 6 (1881).
[50] **Brown.** J. Chem. Soc. London 39 (1881).
[272] **Konoválov.** Ann. Phys. u. Chem. (3) 14 (1881).
[432] **Pagliani,** *al.* Atti Acc. sc. Torino 18 (1882).
[13] **Ansdell.** Proc. R. Soc. London (2) 34 (1882/3). éd. 1883 [r. 8. VI. 1882].
[194] **Goldschmidt,** *al.* Ber. d. ch. Ges. 16 (1883).
[285] **Kreis.** Ann. Chemie (Lpz.. Heid.) 224 (1884).
[418a] **Moutier.** J. École polytech. Cah. 54 (1884).
[232] **Isambert.** C. R. Acad. sc. Paris 98 (1884).
[500] **Roozeboom.** Recueil Travaux chimiques Pays-Bas 3 (1884) [d. 5. V].
[279] **Konoválov.** Ber. ch. Ges. 17 (1884) [r. 23. VI].
[233] **Isambert.** Il Nuovo Cimento (3) 16 (1884).
[273] **Konoválov.** Z. fiz.-ch. Obšč. 16 (1884) [1883].
[499] **Roozeboom.** Rec. Tr. ch. Pays-Bas 3 (1884).
[280] **Konoválov.** Dissertation, Petrograd, 1884.
[205] **Guthrie.** Philos. Magaz. (5) 18 (1884) [lu 8. XI].
[697] **Wüllner.** Ann. Phys. Chem. 5 Erg. 11 (1884).
[501] **Roozeboom.** Rec. Tr. chim. Pays-Bas 4 (1885).
[1a] **Alexeëv.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. c. 17 (1885).
[325] **Lazarus.** Ber. d. ch. Ges. 18 (1885) [r. 24. II].
[182] **Gerlach.** Z. analyt. Ch. (Wiesbad.) 24 (1885).
[502] **Roozeboom.** Recueil Travaux chim. Pays-Bas 4 (1885) [d. 14. IV].

[699] **Wulf.** Inaug.-Dissertat. Berlin 1885 [26. VI].
[183] **Gerlach.** Z. analyt. Ch. (Wiesbad.) 24 (1885).
[184] **Gerlach.** Ch. Industrie (Berlin) 13 (1885?).
[135] **Duhem.** C. R. Acad. sc. Paris 102 (1886).
[503] **Roozeboom.** Rec. Trav. chim. P.-B. 5 (1886).
[452] **Planck.** Ann. Phys. u. Chemie (3) 32 (1887).
[504] **Roozeboom.** Rec. Trav. chim. P.-B. 6 (1887).
[616] **Tammann.** Ann. Phys. u. Chem. (3) 32 (1887).
[136] **Duhem.** Ann. sc. Éc. Norm. sup. (3) 4 (1887).
[462] **Ramsay,** *al.* J. Ch. Soc. Tr. (Lond.) 51 (1887).
[239] **Jöhnsson.** Acta Univ. Lundensis 24 (1887/8).
[328] **Le Chatelier.** *Équilibres chim.*, Paris 1888.
[329] **Le Chatelier.** Ann. des Mines (8) 13 (1888).
[470] **Raoult.** Z. ph. Ch. 2 (88) [d. 14. III; i. 5. VI].
[453] **Planck.** Z. ph. Ch. 2 (1888) [d. IV; i. 5. VI].
[505] **Roozeboom.** Z. ph. Ch. 2 (1888) [imp. 6. VI].
[38] **Blümcke.** Ann. Phys. und Chem. (3) 34 (1888).
[442] **Pictet.** Ann. Phys. und Chem. (3) 34 (1888).
[467] **Raoult.** C. R. Ac. sc. P. 107 (1888) [22. VIII].
[463] **Ramsay,** *al.* Proc. Chem. Soc. Lond. 1888.
[240] **Jöhnsson.** Lunds Univ. Årsskrift 1 (1888/9).
[39] **Blümcke.** Ann. Phys. u. Chem. (3) 36 (1889).
[283] **Korteweg.** Sitzgsb. K. Ak. W. Wien 98 (1889).
[471] **Raoult.** J. phys. théoriq. appliq. (2) 8 (1889).
[137] **Duhem.** Ann. sc. Éc. Norm. sup. (3) 6 (1889).
[473] **Raoult,** *al.* Z. phys. Chem. (Leipzig) 5 (1890).
[468] **Raoult,** *al.* C. R. Ac. sc. 110 (1890) [24. II].
[655] **van der Waals.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 5 (1890) [imp. 6. III].
[284] **Korteweg.** Arch. sc. exact. nat. (1) 24 (1890).
[700] **Young.** Thorpe's *Dictionary Applied Chemistry* 1, London 1890.
[657] **van der Waals.** Arch. N. sc. n. (1) 24 (1890).
[176] **Gardner.** Ber. d. ch. Ges. 23 (1890) [R. 24. V].
[40] **Blümcke.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 6 (1890) [d. VI; imp. 26. VIII].
[691] **Winkelmann.** Ann. Ph. und Ch. (3) 39 (1890).
[466] **Raoult.** Ann. Chimie et Phys. (6) 20 (1890).
[690] **Wilson.** J. Soc. Ch. Industry (Lond.) 7 (1890).
[425a] **Orme Masson.** Z. ph. Ch. 7 (1891) [imp. 8. V].
[461] **Ramsay.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 7 (1891) [d. 12. II; imp. 8. V].
[656] **van der Waals.** Z. ph. Ch. 8 (1891) [i. 24. VI].
[422] **Nernst.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 8 (1891).
[143] **Duhem.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 8 (1891) [d. 11. VI; imp. 11. XI].
[203] **Guglielmo.** Atti R. Acc. Lincei (5) 1 (1892).
[439] **Pfeiffer.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 9 (1892) [d. XII. 91; imp. 13. V].
[401] **Mendeleëv.** *Grundl. Chemie*, Leipzig 1892.
[189] **Gibbs.** *Thermodyn. Studien*, Leipzig 1892.
[181] **Gerber.** Dissertation Univ. Iena, 1892.
[560] **Schreber.** Apotheker-Zeitung 6 (1892).
[287] **Kuenen.** Dissertation Univ. Leide 1892.
[204] **Guglielmo.** Atti Accad. Lincei (5) 1 (1892).
[290] **Kuenen.** Z. ph. Chem. 11 (1893) [imp. 27. I].
[439a] **Pickering.** Ber. ch. Ges. B. 26 (1893) [R. 2. II].
[369] **Marchis.** C. R. Acad. sc. P. 116 (1893) [20. II].
[368] **Mangold.** Sitzgsb. Ak. Wien II A 102 (1893).
[600] **Sorel.** C. R. Acad. sc. P. 116 (1893) [27. III].
[288] **Kuenen.** Arch. N. sc. ex. natur. (1) 26 (1893).
[345] **Linde.** Z. gesammte Kälte-Industrie 5 (1893).
[20] **Barrell,** *al.* Nature (Londres) 49 (1893).
[245] **Kahlbaum.** *Studien Dampfspannkraftsmessungen*, Bâle 1893.
[423] **Nernst.** *Theoret. Chemie*, Stuttgart 1893.
[247] **Kahlbaum.** Verh. naturf. Ges. Bas. 9 (1893).
[249] **Kahlbaum.** Z. ph. Chemie (Leipzig) 13 (1894). [d. 18. X. 1893; imp. 16. I. 94].
[1] **Aignan,** *al. Distill. mél. eau ac. acét.*, 1894.
[17] **Bancroft.** Proceedings Amer. Acad. Arts Sc. (Boston) (2) 22 [*30* Coll.] (1894/5) [r. 9. V. 94].
[248] **Kahlbaum.** Verh. Ges. Naturf. Aerzte 1894.
[138] **Duhem.** Trav. Mém. Faculté Lille. D. 1894.
[21] **Barrell,** *al.* Pr. Ph. Soc. Lond. (4) 12 (1894).
[601] **Sorel.** C. R. Acad. sc. Par. 118 (1894) [28. V].
[22] **Barrell,** *al.* Philos. Magaz. (Londres) (5) 37 (1894), fasc. de janv. [lu 10. XI. 93].
[346] **Linebarger.** Chem. News (London) 70 (1894).
[629] **Trillat,** *al.* Bull. Soc. ch. Par. (3) 11 (1894).
[347] **Linebarger.** J. Amer. Chim. Soc. 17 (1895), fasc. VIII [d. V; r. 3. V].
[400] **Mendeleëv.** *Principes Chim.* 1, Paris 1895.
[346a] **Linebarger.** Chemical News 1895 [X. 95].
[333] **Lehfeldt.** Philos. Magaz. (Lond.) (5) 40 (1895).
[346b] **Linebarger.** Chemical News 1895 [XI. 95].
[294] **Kuenen.** Philos. Magaz. (Lond.) (5) 40 (1895).
[348] **Linebarger.** J. Amer. Chem. Soc. 17 (1895). fasc. IX [d. 1. V; r. 3. V].
[370] **Margules.** Sitz. Ak. W. Wien 104 (1895) [XII].
[437] **Petersen.** Kgl. Danske Videnskabernes Selsk. Skrifter Nat. math. (Copenh.) (6) 8 (1896).
[472] **Raoult.** Ann. Enseign. sup. Grenoble 8 (1896).
[602] **Sorel.** C. R. Acad. sc. P. 122 (1896) [27. IV].
[469] **Raoult.** C. R. Acad. sc. P. 122 (1896) [26. V].
[426] **Ostwald.** Ann. Phys. und Chem. (3) 63 (1897).
[298] **Kuenen.** Proc. R. Soc. Edinburgh 21 (1897).
[246] **Kahlbaum.** *Studien Dampfspannkraftsmessungen*, Bâle 1897.
[216] **Haywood.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 1 (1897).
[18] **Bancroft.** *The Phase Rule*, Ithaca 1897.
[9] **André.** C. R. Acad. sc. Paris 125 (1897).
[139] **Duhem.** Proc.-verb. Soc. Bord. 1897 [17. VI].
[409] **Miller.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 1 (1897).
[140] **Duhem.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 1 (1897).
[298] **Kuenen.** Proc. R. Soc. Edinburgh 21 (1897).
[330] **Le Chatelier.** Annales Mines (9) 11 (1897).
[19] **Bancroft.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 1 (1897).
[623] **Thorpe.** J. Chem. Soc. Tr. (Lond.) 71 (1897).
[295] **Kuenen.** Philos. Magaz. (Lond.) (5) 44 (1897).
[367] **Mallet.** Am. Chem. J. (Baltimore) 19 (1897).
[291] **Kuenen.** Z. ph. Ch. 24 (1897) [imp. 31. XII].
[111] **Dolezalek.** Diss. Gött. éd. Hanovre, 1898.
[2] **Allan.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 2 (1898).
[334] **Lehfeldt.** Philos. Magaz. (Londres) (5) 46 (1898), fasc. VII [d. XII. 97; lu 11. III. 98].

[607] **Speyers.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 2 (1898).
[212a] **Hartman.** Versl. Amst. Akad. 6 (1897/8) [25. VI. 98].
[10] **André.** C. R. Acad. scienc. Paris 126 (1898).
[288a] **Kuenen.** Arch. N. sc. exact. nat. (2) 1 (1898).
[112] **Dolezalek.** Z. ph. Ch. 26 (1898) [imp. 1. VII].
[620] **Thayer.** J. phys. Chem. (Ithaca) 2 (1898).
[289] **Kuenen.** Arch. N. sc. exact. nat. (2) 1 (1898).
[636] **van der Lee.** Proefschrift Amst., nov. 1898.
[234] **Jackson.** *al.* J. Ch. Soc. Tr. 73 (1898). f. XII.
[235] **Jackson.** *al.* Proc. Chem Soc. London 14 (1898/9) [lu 3. XI. 98].
[68] **Cameron,** *al.* Science (N.-York) (5) 8 (1898).
[236] **Jackson,** *al* Chemical News (Lond.) 78 (1898).
[237] **Jacobsen.** Nyt Tidsskr. Fys. Kemi 3 (1898).
[608] **Speyers.** J. Amer. Chem. Soc. 21 (1899), fasc. III [d. 16; r. 17. XII. 1898].
[212] **Hartman.** Comm. Lab. Ph. Un. Leid. 43 (1899).
[303] **Kuenen,** *al.* Z. phys. Chemie (Lpz) 28 (1899).
[548] **Saurel.** J. phys. et chimie (Paris) 3 (1899).
[190] **Gibbs.** *Équilibre systèmes chim.*, Paris 1899.
[337] **Lehfeldt.** Z. phys. Chimie (Leipzig) 29 (1899) [r. 12. V; imp. 28. VI].
[142] **Duhem.** *Tr. élém. Mécan. chim. 1*, P. 1899.
[217] **Haywood.** J. phys. Chem. 3 (1899) [26. VII].
[561] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 29 (1899) [d. VI; impr. 15. IX].
[69] **Cantor.** Ann. Phys. und Chem. (3) 67 (1899).
[699a] **Ydo.** Proefschrift Univ. Leiden 1899.
[335] **Lehfeldt.** Phil. Mag. (5) 47 (1899), f. III [d. X. 98].
[689] **Wegscheider.** Sitz. Ak. W. Wien 108 (1899).
[218] **Haywood.** Science (New York) (5) 9 (1899).
[213] **Hartman.** Dissertation. Leyde 1899.
[11] **André.** Bull. Soc. chim. Paris (3) 21 (1899).
[336] **Lehfeldt.** Philos. Magazine (Londres) (5) 48 (1899), fasc. août [d. III; lu 12. V].
[73] **Carveth.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 3 (1899).
[12] **André.** Bull. Soc. chim. Paris (3) 21 (1899).
[438] **Pettit.** J. phys. Chemistry 3 (1899) [11. IX].
[535] **Ryland.** Amer. Chemical J. 22 (1899) [Dissertation VI. 98; f. XI. 99].
[219] **Haywood.** J. A. C. S. 21 (1899) [10. VII; 9. XI].
[621] **Thayer.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 3 (1899).
[338a] **Lehfeldt.** Pr. phys. Soc. Lond. (4) 16 (1899).
[688] **Wegscheider.** Monatsh. Ch. W. Wien 20 (1899).
[339] **Lehfeldt.** Pr. phys. Soc. Lond. (4) 16 (1899).
[506] **Roozeboom.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 30 (1899) [d. 23. VIII; impr. 1. XII].
[562] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 30 (1899) [d. VII; imp. 1. XII].
[301] **Kuenen,** *al.* Philos. Magazine (5) 48 (1899).
[427] **Ostwald.** Abh. K. Ges. W. Lpz. 25 (1900), f. I.
[98] **Cunaeus.** Dissertation, Amsterdam, 1900.
[563] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 33 (1900) [d. I. 1900; imp. 3. IV].
[79] **Caubet.** C. R. Acad. sc. Paris 131 (1900).
[175] **Gahl.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 33 (1900) [Diss. III. 00; imp. 17. IV].
[637] **van der Lee.** Z. ph. Ch. 33 (1900) [imp. 1. VI].
[551] **Saurel.** Thèse Université Bordeaux, 1900.
[507] **Roozeboom.** Arch. N. sc. ex. nat. (2) 5 (1900).
[725] **Zawidzki.** Dissertation, Leipzig, 1900.
[212b] **Hartman.** Versl. K. Ak. Wet. Amst. 9 (1900/1).
[617] **Taylor.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 4 (1900).
[609] **Speyers.** American Journal Science (N.-H.) (4) 9 (1900) [d. 3. II; imp. V. 1900].
[588a] **Schreinemakers.** Versl. Akad. Wet. Amsterdam 8 (1899/1900) [21. IV. 1900].
[668] **van der Waals.** *Kontinuität 2,* Leipzig 1900.
[458] **Quint.** Dissertation, Univ. Amsterdam, 1900.
[701] **Young.** J. Soc. Chem. Industry 19 (1900)
[261] **Kohnstamm.** Versl. Ak. Amsterd. 9 (1900/1).
[76] **Caubet.** C. R. Acad. sc. Paris 130 (1900 I).
[670a] **van der Waals.** Verslagen Akad. Amsterdam 8 (1899/00) [30. VI. 00].
[94] **Christensen.** J. physical Chemistry 4 (1900).
[77] **Caubet.** C. R. Acad. sc. Paris 130 (1900 I).
[618] **Taylor.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 4 (1900).
[107] **Dieterici.** Ann. phys. und Chem. (4) 62 (1900).
[396a] **Meerburg.** Proefschrift Univ. Leiden 1900.
[78] **Caubet.** C. R. Ac sc. Paris 131 (1900) [9. VII].
[338] **Lehfeldt.** Z. phys. Ch. 35 (1900) [imp. 5. X].
[536] [8] **Ryland.** Chemical News (Londres) 81 (1900).
[726] **Zawidzki.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 35 (1900) [r. 16. X; imp. 16. XI. 1900].
[619] **Taylor.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 4 (1900).
[564] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 35 (1900) [d. IX; résumé 21. IV; imp. 20. XI].
[603] **Sorel.** Mém. Soc. Cherbourg (4) 1 (1900 ?).
[144] **Duhem.** Z. phys. Ch. 35 (1900) [imp. 20. XI].
[727] **Zawidzki.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 35 (1900) [imp. 31. XII].
[83] **Caubet.** M. S. sc. ph nat. Bordeaux (6) 1 (1901).
[258] **Kohnstamm.** Z. ph. Ch. 36 (1901) [imp. 22. I].
[99] **Cunaeus.** Z. phys. Chem. 36 (1901) [imp. 8. II].
[724] **Zaloziecki.** Chemik Polski (Varsovie) 1 (1901).
[214] **Hartman.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 5 (1901).
[565] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 36 (1901) [d. XII. 1900; imp. 22. II. 1901].
[82] **Caubet.** Thèse sc. physiques, Paris 1901.
[566] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 36 (1901) [d. XII. 00; imp. 12 III].
[406] **Michajlenko.** Univ. Izvest. Kiev 41 (1901).
[567] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 36 (1901) [d. II. 01; imp. 19. IV].
[584] **Schreinemakers.** Arch. Néerl. sc. exactes natur. (Harlem) (2) 4 (1901).
[577] **Schreinemakers.** Proc. sc. Ak. Amst. 3 (1900/1).
[549] **Saurel.** J. Phys. et Chimie (Paris) 5 (1901).
[146] **Duhem.** Z. phys. Ch. 36 (1901) [imp. 2. VI].
[224] **Hollmann.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 37 (1901) [d. III; imp. 17. V].
[80] **Caubet.** C. R. Acad. sc. Paris 132 (1901).
[508] **Roozeboom.** *Het. Gleichgew.* 1, Brunsw. 1901.
[108] **Dieterici.** Phys. Zeitschrift (Leipzig) 2 (1901).
[145] **Duhem.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 36 (1901).

[407] **Michajlenko.** Universit. Izvestija 41 (1901).
[435] **Perman.** J. Ch. Soc. Trans. (Lond.) 79 (1901).
[266] **Kohnstamm,** *al.* Proc. Ak. Amst. 4 (1901/2).
[141] **Duhem.** J. phys. Chemistry (Ithaca) 5 (1901).
[256] **Knietsch.** Ber. d. Ch. Ges. (Berlin) 34 (1901).
[568] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 37 (1901) [imp. 17. V].
[260] **Kohnstamm.** Inaug.-Diss., Amsterdam 1901.
[292] **Kuenen.** Z. phys. Ch. 37 (1901) [imp. 18. VI].
[730] **Zawidzki.** Prace matem.-fizyczne 13 (1901).
[425] **Noyes,** *al.* J. Amer. Ch. Soc. 23 (1901) [5.VI].
[308] **van Laar.** *Mathemat. Chemie*, Halle 1901.
[569] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 38 (1901) [imp. 23. VIII].
[156] **Ebersole.** J. phys. Ch. 5 (1901) f. IV [d. 11. 01].
[459] **Quint.** Z. ph. Ch. 39 (1901) [d. 01; i. 12. XI].
[296] **Kuenen.** Philos. Magaz. (Londres) (6) 1 (1901).
[428] **Ostwald.** *Lehrb. allgem. Chemie* (2e éd.) 2 II 1, Leipzig 1896-1902.
[74] **Carveth.** J phys. Chemistry (Ithaca) 6 (1902).
[658] **van der Waals.** Arch. Néerl. sc. (2) 7 (1902).
[550] **Saurel.** J. Phys. et Chimie (Paris) 6 (1902).
[669] **van der Waals.** Pr. K. Ak. Amst. 5 (1902/3).
[570] **Schreinemakers.** Z. ph. Ch. 39 (1902) [i. 17. I].
[147] **Duhem.** *Thermod. Chim.*, Paris 1902 [d. 2. 1].
[85] **Caubet.** Z. ph. Ch. 40 (1902) [imp. 29. III].
[716] **Young,** *al.* J. Ch. Soc. Tr. 81 (1902 I), f. juin.
[222] **Holley.** J. American Chem. Soc. 24 (1902) [d. 19. V. 01; r. 24. I. 1902].
[717] **Young,** *al.* J. Chem. Soc. Trans. London 81 (1902 I), fasc. de juin.
[571] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 40 (1902) [impr. 15. VI].
[460] **Ramberg.** Svensk Kemisk Tidskrift 14 (1902).
[226] **Hollmann.** Versl. Ak. Amst. 8 (1901/2) [IX. 02].
[710a] **Young.** Pharmac. J. (4) 14 (1902 I), f. 10. V.
[702] **Young.** J. Ch. Soc. Trans. 81 (1902. I). f. VI.
[53] **de Bruyn,** *al.* Proc. sc. K. Ak. Amst. 5 (02/3).
[718] **Young,** *al.* J. Ch. Soc. Tr. 81 (1902 I), f. VI.
[293] **Kuenen.** Z. ph. Chem. 41 (1902) [imp. 13. VI].
[703] **Young.** J. Chem. Soc. Tr. 81 (1902 I), f. juin.
[594] **Skirrow.** Z. ph. Chem. 41 (1902) [imp. 8. VII].
[302] **Kuenen,** *al.* Philos. Mag. (6) 4 (1902) [1. VII].
[572] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 41 (1902) [imp. 25. VII].
[706] **Young.** Proc. Chem. Soc. (London) 18 (1902).
[707] **Young.** Proc. Ch. Soc. 18 (1902) [19. XI; 26. XI].
[708] **Young.** Proc. Ch. Soc. 18 (1902) [19. XI; 26. XI].
[52] **de Bruyn.** Versl. Wisk. K. Ak. Amst. 11 (02/3).
[720/1] **Young,** *al.* Proc. chem. Soc. Lond. 18 (1902).
[474] **Rayleigh.** Philos. Magaz. (Lond.) (6) 4 (1902).
[722] **Young,** *al.* Proc. Chem. Society Lond. 18 (1902) [19. XI; 26. XI].
[672] **van der Waals.** Versl. W. Ak. Amst. 11 (02/3).
[75] **Carveth.** J. phys. Chemistry (Ith.) 6 (1902).
[91] **Charabot,** *al.* C. R. Ac. sc. Paris 135 (1902).
[539] **Sapoznikov.** Ž. fiz.-chim. Obšč. 34 (1902).
[709] **Young.** Chem. News 86 (1902), f. du 12. XII.
[671] **van der Waals.** Verslagen Akad. Wetensch. Amsterdam 11 (1902/3).
[710] **Young.** Chem. News 86 (1902), f. du 12. XII.
[352] **Luther.** Ostwald's *Lehrbuch* (2e éd.), 1902.
[723] **Young,** *al.* Chem. News 86 (1902), f. 12. XII.
[585] **Schreinemakers.** Archiv. N. sc. (2) 7 (1902).
[597] **Solomonov.** Farmacevt (Moscou) 1903.
[149] **Duhem.** *Thermodyn. Chemistry*, N.-York. 1903.
[598] **Solomonov.** Farmacevt (Moscou) 1903.
[639] **Vesterberg.** Ark. kemi Ak. Stockh. 1 (1903).
[599] **Solomonov.** Farmacevt (Moscou) 1903.
[272a] **Konoválov.** Ann. Phys. Chem. (4) 10 (1903).
[704] **Young.** J. Ch. Soc. Tr. 83 (1903 I), f. janvier.
[274] **Konoválov.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 35 (1903).
[640] **Vesterberg.** Svensk. kem. Tidskr. 15 (1903).
[540] **Sapoznikov.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 35 (1903).
[225] **Hollmann.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 43 (1903) [d. XII. 02; imp. 3. IV].
[436] **Perman.** J. Ch. Soc. Trans. Lond. 83 (1903 I).
[373] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 43 (1903) [impr. 22. V].
[719] **Young,** *al.* J. Ch. Soc. Tr. 83 (1903 I), fasc. I.
[429] **Ostwald.** *Lehrb. Ch.* (2e éd.) 1, Leipzig 1903.
[705] **Young,** J. Ch. Soc. Trans. 83 (1903 I), fasc. I.
[510] **Roozeboom.** Pr. Sc. K. Ak. Amst. 6 (1903/4).
[711a] **Young.** Pharm. J. (4) 17 [71 de la collection] (1903 II), fasc. 1. VIII.
[84] **Caubet.** Mém. Soc. ph. Bordeaux (6) 3 (1903).
[511] **Roozeboom.** Proc. Akad. Amst. 6 (1903/4).
[659] **van der Waals.** Arch. N. sc. exact. (2) 8 (03).
[405] **Meyerhoffer.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 46 (1903) [d. 30. VI. 02; VIII. 03].
[596] **Solomonov.** *Ob uprugosti*, Moscou 1903.
[498] **Richter-Rževskaja.** Ž. fiz.-chim. Obščestva. Chim. častĭ 35 (1903).
[604] **Speranskij.** Z. phys. Chemie (Lpz) 46 (1903).
[712] **Young.** *Fract. Distill.*, Lond. 1903 [d. VIII].
[434] **Perman.** Proc. Chem. Soc. London 19 (1903).
[44] **Briggs.** J. Soc. Chem. Industry 22 (1903).
[728] **Zawidzki.** Z. phys. Chemie (Lond.) 46 (1903).
[297] **Kuenen.** Philos. Magaz. (Londres) (6) 6 (1903).
[56] **Burt.** Proc. Chem. Soc. 19 (1903) [lu 5. XI].
[586] **Schreinemakers.** Archiv. N. sc. (2) 8 (1903).
[496] **Reudler.** Versl. Wis. Ak. Amst. 12 (1903/4).
[58] **Burt.** Ch. News 88 (1903 II), fasc. du 4. XII.
[587] **Schreinemakers.** Arch. N. sc. (2) 8 (1903).
[497] **Reudler.** Proc. sc. K. Ak. Amst. 6 (1903/4).
[185] **Gerrits.** *Bepaling* px- *lijnen*, Amst. 1904.
[713] **Young.** Revue gén. sc. pures appl. 15 (1904).
[186] **Gerrits.** Versl. Wisk. Ak. Amst. 13 (1904/5).
[509] **Roozeboom.** *Het Gleichgew.* 2, Brunsw. 1904.
[533] **Ruff,** *al.* Ber. d. chem. Ges. 37 I (04) [r. 25. I].
[59] **Burt.** J. Chem. Soc. Trans. (Lond.) 85 (1904).
[309] **van Laar.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 47 (1904) [d. VI. X. 03; impr. 9. II].
[714] **Young.** Nature (Londres) 70 (1904).
[299] **Kuenen.** Festschrift Boltzmann, 1904 [d. 22. IX. 03; imp. 20. II. 04].

[193] **Goldhammer**. Izvestija fiz.-mat. Obsčestva Imper. Kazanskom Universitetě 14 (1904).
[430] **Ostwald.** Annal. Naturphilosophie 3 (1904).
[100] **van Dalfsen.** Versl. Akad. Amst. 13 (1904/5).
[390] **Marshall.** Ch. News 89 (1904 I), f. du 17. VI.
[575] **Schreinemakers.** Z. ph. Ch. 48 (1904) [i. 7. VI].
[414] **Moissan,** *al.* C. R. Ac. sc P. 138 (1904) [27 VI].
[588] **Schreinemakers.** Archiv. N. sc. (2) 9 (1904).
[14] **Aten.** Proc. sc. K. Akad. Amst. 7 (1904/5).
[670] **van der Waals.** Proc. K. Ak. Amst. 7 (04/5).
[415] **Moissan,** *al.* Bull. S. ch. Paris (3) 31 (1904).
[676] **Wade,** *al.* J. Ch. Soc. Tr. (Lond.) 85 (1904 II).
[187] **Gerrits.** Proc. sc. K. Akad. Amst. 7 (1904/5).
[46] **Brinkman.** Dissert. Univ. Amsterdam, 1904.
[574] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 47 (1904) [imp. 15. III].
[431] **Ostwald.** J. Ch. Soc. Trans. Lond. 85 (1904).
[57] **Burt.** Proc. Chem. Soc. London 20 (1904).
[87] **Caubet.** Z. komprim. Gase (Weimar) 8 (1904).
[157] **Erdmann.** Intern. Kongr. ang. Ch. 1 (1904).
[86] **Caubet.** Z. phys. Ch. 49 (1904) [imp. 26. VII].
[408] **Michajlenko.** *Ob uprugosti rast.*, Kiev 1904.
[678] **Wade,** *al.* Proc. Ch. Soc. London 20 (1904).
[545] **Sapožnikov.** Z. phys. Chem. (Lpz.) 49 (1904).
[388] **Marshall.** Proc. Chem. Soc. London 20 (1904).
[541/3] **Sapožnikov.** Ž. fiz.-ch. Obsč. Ch. č. 36 (1904).
[605] **Speranskij.** Z. ph. Ch. 51 (1905) [imp. 21. II].
[155] **Eberlein.** Deutsche Essigindustrie (Berlin) 9 (1905) [r. 10. II; 17. II].
[675] **Wade.** Proc. Chem. Soc. London 21 (1905).
[268] **Kohnstamm**, *al.* Verslagen K. Akad. Wetensch. Amsterdam 13 (1904/5).
[606] **Speranskij.** Z. fiz.-chim. Obščestva 37 (1905).
[625] **Timofeëv.** Bull. Inst. polyt. Kiev 05 [d. 20. VI].
[660] **van der Waals.** Archiv. Néerlandaises sciences exactes naturelles (2) 10 (1905) [d. 15. VII].
[674] **Wade.** J. Chemical Soc. Trans. 87 II (1905).
[304] **Küster.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 51 (1905), fasc. 2 (28. II) [d. XI. 04].
[313] **van Laar.** Versl. Wisk. Ak Amst. 13 (1904/5).
[150] **Dunstan.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 51 (1905) [d. XII. 1904; imp. 9. V].
[241] **Johnston.** Proc. R. Soc. Edinb. 25 (1905).
[314] **van Laar.** Versl. Wisk. Ak. Amst. 14 (1905/6).
[544] **Sapožnikov.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 37 (1905).
[476] **Rechenberg,** *al.* J. prakt. Chem. (2) 72 (1905).
[546] **Sapožnikov.** Z. ph. Ch. 51 (05), f. V, du 25. IV.
[316] **van Laar.** Proc. sc. K. Ak. Amst. 7 (1904/5).
[227] **Homfray.** Proc. Chem. Soc. Lond. 21 (1905).
[315] **van Laar.** Versl. Wisk. Ak. Amst. 14 (1905/6).
[317] **van Laar.** Proc. sc. K. Ak. Amst. 8 (1905/6).
[228] **Homfray.** J. Chem. Soc. Trans. 87 II (1905).
[319] **van Laar.** Arch. N. sc. ex. nat. (2) 10 (1905).
[547] **Sapožnikov.** Z. ph. Ch. 53 (1905), f. 2 [19. IX].
[223] **Holley,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. (Easton, Pa) 27 (1905) [r. 10. VI; fasc. septembre].
[318] **van Laar.** Proc. sect. sc. Ak. Amst. 8 (1905/6).
[424] **Nernst.** Nachr. Ges. Gött. 1906 [d. 23. XII. 05].

[15] **Aten.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 54 (1906) [d. VI. 05; imp. 22. XII. 05].
[202] **Graetz.** *Verdampf. gemischt. Flüssigk.*, dans: Winkelmann, ***Handb. Physik***, Lpz. 1906.
[320] **van Laar.** Arch. N. sc. ex. nat. (2) 11 (1906).
[101] **van Dalfsen.** Dissertation Amsterdam 1906.
[315a] **van Laar.** Verslagen Akad. Amsterdam 14 (1905/6), [9. V. 1906].
[275] **Konoválov.** Ž. fiz.-ch. Obsč. Ch. č. 38 (1906).
[389] **Marshall.** Proc. Chem. Soc. (Lond.) 22 (1906).
[276] **Konoválov.** Z. fiz.-ch. Obsč. Ch. č. 38 (1906).
[512] **Roozeboom,** *al.* Proc. sc. Ak. Amst. 9 (1906/7).
[661] **van der Waals.** Arch. N. sc. (2) 11 (1906).
[387] **Marshall.** J. Chem. Soc. Trans. 89 (1906 II).
[300] **Kuenen.** *Verdampf. e. Gemischen* = Bredig, *Ang. phys. Chem.*, Leipzig 1906 [d. 7. II].
[321] **van Laar.** *Sechs Vorträge*, Brunswick 1906.
[343] **Lewis.** J. Am. Chem. Soc. (Easton) 28 (1906).
[277] **Konoválov.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 39 (1907).
[281] **Konoválov.** J. Chim. Phys. (Genève) 5 (1907).
[165] **Flavickij.** Ž. fiz.-ch. Obsč. Ch. č. 39 (1907).
[323] **Lattey.** Proc. Chem. Soc. London 23 (1907).
[282] **Konoválov.** J. Chim. Ph. 5 (1907) [d. 4, 17. II].
[242] **Johnston.** Trans. R. Soc. Edinb. 45 (1907).
[324] **Lattey.** J. Chem. Soc. Londres. Tr. 91 (1907).
[41] **Bose,** Phys. Z. 8 (1907) [r. 26. IV; i. 15. V].
[630] **Tsakalotos.** Discours d'agrégation : Το Σημειον Ζεσεως, Athènes 1907.
[45] **Briner,** *al.* C. R. Acad. sc. Paris 144 (1907).
[359] **Makoveckij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 39 (1907).
[78] **Konoválov.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 39 (1907).
[41a] **Bose,** *al.* Phys. Z. 8 (1907) [r. 22. X; i. 15. XII].
[166] **Flavickij.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 39 (1907).
[715] **Young.** *Stoichiometry*, Londres 1908.
[416] **Mollier.** Z. Ver. deutscher Ingen. 51 (1908).
[360] **Makoveckij.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 40 (1908).
[417] **Mollier.** Z. Kälte-Industrie (Munich) 15 (1908).
[361] **Makoveckij.** Z. fiz.-ch. Obsč. Ch. č. 40 (1908).
[552] **Schamhardt.** *Isoth. b. aether,* Amst. 1908.
[172] **Gadaskin.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 40 (1908).
[343a] **Lewis.** J. Amer. Chem. Soc. 30 (1908), f. V [d. 2; r. 5. III].
[125] **Dorsman.** *Isotherm. zoutzuur-k.*, Edam 1908.
[645] **Vrevskij.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 40 (1908).
[310] **van Laar.** Z. ph. Chem 63 (1908) [i. 16. VI].
[250] **Keesing.** Proc. sc. K. Akad. Amst. 11 (1908/9)
[662] **van der Waals.** Archiv. N. sc. (2) 13 (1908).
[362] **Makoveckij.** Z. fiz.-ch. Obsc. Ch. č. 40 (1908).
[663] **van der Waals.** Archiv. N. sc. (2) 13 (1908).
[646] **Vrevskij.** Z. fiz.-ch. Obšč. Chim. č. 40 (1908).
[363] **Makoveckij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 40 (1908).
[647] **Vrevskij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 40 (1908).
[648] **Vrevskij.** Z. fiz.-ch. Obšč. Chim. č. 40 (1908).
[113] **Dolezalek.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 64 (1908) [r. 25. VIII; imp. 24. XI].
[364] **Makoveckij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 40 (1908).
[340] **Leopold.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 65 (1908/9) [d. 06, 08; r. 26. IX. 08; imp. 26. I. 09].

[418] **Mollier.** Mitt. Forschungsarb. Geb. Ingenieur Wiss. 63. 64 (1909).

[42] **Bose.** Z. ph. Ch. 65 (08/9) [r. 2. X. 07; i. 26 I. 09].

[243] **Jonker.** Z. phys. Ch. (Leipzig) 66 (09) [r. 4. I].

[514] **Rosanov,** *al.* J. American Chem. Soc. 31 (1909), fasc. IV [r. 25. I].

[25] **Bein.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 66 (1909) [d. II. 09; r. 28. II; imp. 30. IV].

[519] **Rosanov,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909).

[264] **Kohnstamm.** Proc. Ak. W. Amst. 11 (1909).

[341] **Leopold.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 66 (1909) [d. 06, 08; r. 14. I. 09. imp. 30. IV].

[693] **Wrodczynski.** J. Chimie Phys. (Par.) 6 (1909).

[515] **Rosanov,** *al.* Z. phys. Chemie (Leipzig) 66 (1909) [d. VI. 08; r. 5. II. 09; imp. 30. IV].

[677] **Wade,** *al.* J. Chem. Soc. Trans. 95 II (1909).

[365] **Makoveckij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (1909).

[519] **Rosanov,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909).

[174] **Gadaskin,** *al.* Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (09).

[167] **Fontein.** *Afscheiding foezelolie*, Delft 1909.

[262] **Kohnstamm.** Versl. Wisk. Ak. Amst. 17 (08/9).

[534] **Rupert.** J. Am. Ch. Soc. 31 (1909) [r. 21. IV].

[117] **Doroševskij.** *al.* Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (09).

[263] **Kohnstamm.** Proc. sc. K. Ak. Amst. 11 (08/9).

[344] **Lewis (W. X.).** J. Ind. Eng. Chem. 1 (1909).

[679] **Wade,** *al.* Proc. Chem. Soc. (Lond.) 25 (1909).

[327] **Lecat.** Thèse sc. nat., Bruxelles 1909 [19. X].

[124] **Dorosevskij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (1909).

[22a] **Baud.** Bull. Soc. ch. Fr. (4) 5 (1909) [r. 2. IX].

[211] **Hansen.** Weyl, *Meth. org. Ch. 1*, Lpz. 1909.

[177] **Gay.** C. R. Acad. sc. Paris 149 (1909) [26. X].

[433] **Patterson.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 68 (1909) [r. 18. VII; imp. 24. XII].

[121] **Doroševskij,** *al.* Ž. fiz-ch. Obšč. 41 (1909).

[532a] **Ruer.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 68 (1909/10) [r. 28. IV. 09; imp. 26. X. 09].

[413] **Möller.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 69 (1909).

[164] **Findlay.** Z. phys. Chem. (Leipzig) 69 (1909).

[729] **Zawidzki.** Z. phys. Chem. (Leipzig) 69 (1909).

[520] **Rosanov,** *al.* Z. phys. Chemie (Leipzig) 68 (1909/10) [d. VI. 09; r. 3. VIII; i. 14. I. 10].

[382] **Mariller.** Bull. École nationale Douai 1909.

[365a] **Makoveckij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (09).

[494a] **Rengrade.** C. R. Acad. sc. P. 149 (1909 II).

[366] **Makoveckij.** Z. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (09).

[495] **Rengrade.** C. R. Acad. sc. Paris 149 (1909 II).

[631] **Tsakalotos.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 71 (1910) [r. 27. XII. 09; imp. 11. III. 1910].

[114] **Dolezalek.** Z. phys. Chemie 71 (1910) [r. 13. IX. 09; imp. 25. I. 1910].

[615] **Šukarev.** Z phys. Chemie 71 (1910) [d. IX. 09; r. 10. IX; imp. 18. I. 1910].

[221] **Hirsch.** J. Industry Engin. Chem. 2 (1910).

[612] **Story.** Z. phys. Ch. 71 (1910) [d. 24. XII. 08; r. 3. VIII. 09; imp. 25. I. 1910].

[342] **Leopold.** Z. phys. Chemie 71 (1910) [d. 06. 08; r. 12. VII. 09; imp. 18. I].

[148] **Duhem.** *Thermod. Ch.* (2e éd.), P. 10 [d. 6. I].

[43] **Bose.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 71 (1910) [d. XI. 09; r. 23. XII; imp. 25. II. 1910].

[553] **Scheffer.** Versl. Wiss. K. Ak. Amst. 18 (1910).

[664] **van der Waals.** Archiv. N. sc. (2) 14 (1900).

[313] **van Laar.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 72 (1910) [d. 07. 10; r. 19. II. 10; imp. 17. V].

[555] **Scheffer.** Proc. Akad. Wetensch. Amsterdam 13 (1910/1) [d. 29. IV; r. 12. V].

[120] **Doroševskij.** Z. ph. Ch. 73 (1910) [r. 17. II].

[665] **van der Waals.** Archiv. N. sc. (2) 14 (1910).

[623a] **Timmermans.** B. Soc. ch. B. 24 (1910) [r. III].

[611] **Story.** Philos. Magazine (Londres) (6) 20 (1910), fasc. juill. [d. 1. I. 09].

[454] **Plank.** Phys. Zeitschrift (Leipzig) 11 (1910).

[666] **van der Waals.** Archiv. N. sc. (2) 15 (1910).

[230] **Hubbard.** Phys. Review (Lancaster) 30 (1910), f. 6 (juin) [d. III. 10].

[37] **Blanksma.** Chemisch Weekblad 7 (1910).

[231] **Hubbard.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 74 (1910) [d. III. 10; r. 5. IV. 10; imp. 9. VIII].

[261] **Kohnstamm.** Arch. N. sc. exact. (2) 15 (1910).

[632] **Tsakalotos.** Z. phys. Chemie (Lpz.) 74 (1910) [r. 11. VII; imp. 15. XI].

[173] **Gadaskin.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 41 (1910).

[649] **Vrevskij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 42 (1910).

[610] **Steele,** *al.* J. Chem. Soc. Trans. 97 (1910).

[331] **de Leeuw.** *Aldeh. met alcool*. Amst. 1910.

[162] **Faucon.** Ann. Chimie et Phys. (8) 19 (1910).

[118] **Dorosevskij.** Ž. f.-ch. Obšč. 42 (1910) [D. 18. II].

[595] **Smits,** *al.* Versl. K. Akad. Wetensch. Amst. 19 (1910) [d. 25. VI; r. 16. VII].

[649a] **Vrevskij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. 42 (10) [24. VII].

[160] **Everitt.** Encyclop. Britan., 11e éd., 8 (1910).

[475] **Raýman.** Dissertation. Budapest, 1910.

[178] **Gay. C.** R. Ac. sc. Paris 151 (1910) [3. X].

[129] **Drücker,** *al.* Z. phys. Chemie (Lpz) 75 (1910/1) [d. IX. 10; r. 16. VIII. 10; imp. 2. XII].

[26] **Bergström.** Bihang Jern-kontorets Annaler (Stockholm) (2) 11 (1910).

[650] **Vrevskij.** Ž. fiz.-chim. Obšč. Ch. časti 42 (1910) [11. XII].

[259] **Kohnstamm.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 75 (1910) [r. 8. X; imp. 27. XII].

[119] **Dorosevskij.** Ž. fiz.-chim. Obščestva. Chim. časti 42 (1910) [11. XII].

[680] **Wade,** *al.* J. Ch. Soc. Trans. Lond. 99 (1911).

[128] **Drucker,** *al.* Z. phys. Chemie (Leipzig) 76 (1911) [d. XII. 10; r. 1. I. 11; imp. 14. III.].

[558] **Scheuer.** Anzeig. K. Akad. Wiss. Wien 1911.

[195] **Golodetz.** Ž. fiz.-chim. Obšč. Ch. č. 43 (1911).

[264] **Kohnstamm.** Proc. Ak. Wet. Amst. 13 (10/1).

[332] **de Leeuw.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 77 (1911) [d. VI. 10; R. 12. III].

[95] **Chwolson.** *Physique* 3. fasc. 3, Paris 1911.

[269] **Kohnstamm,** *al.* Versl. Ak. W. Amst. 19 (10/1).

[383] **Mariller.** Bull. Assoc. chim. sucr. 28 (1911).

[332] **de Leeuw.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 77 (1911) [d. VI. 10; r. 12. III. 1191].

[633] **Tyrer.** J. Ch. Soc. Trans. Lond. 99 II (1911).
[270] **Kohnstamm,** *al.* Proc. Ak. Amst. 13 (1910/1).
[384] **Mariller.** Bull. Assoc. chim. sucr. 28 (1911).
[168] **Foote,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. 33 (1911).
[16] **Bagster.** J. Chem. Soc. Trans. Lond. 99 (1911).
[286] **Krulla.** Chem.-Zeitung 35 (1911) [imp. 2. V].
[385] **Mariller.** Bull. Assoc. chim. sucr. 28 (1911).
[122] **Dorosevskij.** Ž. fiz.-chim. Obšč. 43 (1911).
[624] **Timmermans.** Thèse, Bruxelles, avril 1911.
[651] **Vrevskij.** Ž. fiz.-chim. Obšč. Ch. č. 43 (1911), [d. 16. XI; r. 27. IX].
[386] **Mariller.** Bull. Assoc. chim. sucr. 28 (1911).
[513] **Rosanov.** J. Franklin Institute 172 (X. 1911).
[123] **Doroševskij.** Ž. fiz.-ch. Obšč. Ch. č. 43 (1911).
[197] **Golodetz.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 78 (1912) [r. 28. X. 1911; imp. 13. II].
[613] **[Strengers].** Tables annuelles constantes (Paris, etc.) 1 (1910), éd. 1911.
[163] **Faust.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 79 (1912) [d. 30. XI. 11; imp. 20. II. 1912].
[267] **Kohnstamm,** *al.* Proc. sc. Ak. Amst. 15 (12/3).
[220a] **Hill.** Proc. Chemical Soc. London 28 (1912).
[196] **Golodetz.** Ch. Industrie 35 (1912) [d. 15. II].
[680a,b] **Wallace,** *al.* Proc. ch. Soc. Lond. 28 (1912).
[634] **Tyrer.** J. Chemic. Soc. Trans. 101 I (1912).
[220b] **Hill.** J. Chemical Soc. Trans. 101 III (1912).
[249a] **Kamerlingh Onnes,** *al.* Encyclopädie math. Wiss., tome V, vol. 1, Leipzig 1912.
[115] **Dolezalek,** *al.* Verhandl. phys. Ges. 14 (1912).
[680c] **Wallace,** *al.* J. Ch. Soc. Trans. 101 II (1912).
[673] **van der Waals,** *al. Thermodyn. 2*, Lpz. 1912.
[680d] **Wallace,** *al.* J. Ch. Soc. Trans. 101 III (1912).
[300a] **Kuenen.** Comm. Lab. Ph. Leiden 125 (1912).
[635] **Tyrer.** J. Chem. Soc. Trans. 101 II (1912), f. VI.
[26a] **Bergström.** Bih. Jern-kontor. Ann. 14 (1912).
[198] **Golodetz.** Chemik.-Zeitung 36 (1912) [12. III].
[206] **Hacker.** Dissertation Universit., Kiel, 1912.
[196a] **Golodetz.** Ch. Industr. (B.) 35 (12) [d. 15. II].
[198a] **Golodetz.** Chemik.-Zeitung 36 (1912) [15. III].
[207] **Hacker.** Ann. Physik (Leipzig) (4) 39 (1912).
[198b] **Golodetz.** Chem.-Zeitung 36 (1912) [19. III].
[391] **Masing.** Z. ph. Ch. 81 (1912/3) [r. 5. VII. 12].
[36] **Bingham.** Amer. Ch. J. (Baltimore) 47 (1912).
[653] **Vrevskij.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 81 (1912/3) [r. 26. V. 12; imp. 22. X. 1912].
[652] **Vrevskij.** Ž. fiz. ch. Obšč. 44 (1912) [8. XII].
[576] **Schreinemakers.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 82 (1913) [r. 16. X. 12; imp. 21. I].
[114a] **Doležalek,** Z. ph. Ch 83 (1913) [r. 13. I; i. 15. IV].
[614] **[Strengers].** Tables annuelles de constantes (Paris, etc.) 2 (1911), éd. 1913.
[116] **Dolezalek,** *al.* Z. phys. Chemie (Leipzig) 83 (1913) [r. 23. I; imp. 15. IV. 13].
[402] **Merriman.** J. Ch. Soc. Tr. 103 I (1913), f. avr.
[654] **Vrevskij.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 83 (1913) [r. 26. V. 12; imp. 17. VI. 13].
[169] **Forster,** *al.* J. Chem. Soc. Trans. 103 I (1913).
[312] **van Laar.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 83 (1913) [d. 19. IV; r. 23. IV; imp. 17. VI].
[208] **Halban.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 84 (1913) [d. V. 13; r. 8. V; imp. 18. VII].
[556] **Scheffer.** Z. phys. Chemie (Leipzig) 84 (1913) [r. 18. VIII; imp. 7. X. 1913].
[667] **van der Waals.** Arch. N. sc. ex. (3) 3 (1913).
[557] **Scheffer.** Z. ph. Ch. 84 (1913) [r. 18. VIII; i. 7. X].
[92] **Chavanne.** Bull. Soc. ch. Belg. 27 (1913), fasc. 7 [comm. 21. V. 1913].
[403] **Merriman.** J. Ch. Soc. Tr. 103 I (1913), f. oct.
[404] **Merriman.** J. Ch. Soc. Tr. 103 I (1913), f. oct.
[638] **Van de Walle.** Bull. Soc. Chim. Belg. 27 (1913), f. 7 [r. 30. VI].
[371] **[Marie].** Soc. fr. phys. Rec. const., Par. 1913.
[590] **Schulze** (A.). Z. phys. Chemie (Leipzig) 86 (1914) [r. 4. XI. 13; imp. 20. I. 1914].
[692] **Worley.** J. Ch. Soc. Trans. 105 (1914), f. janv.
[238] **Jana, Gupta.** J. Amer. Chem. Soc. 36 (1914) [d. 26. X. 13; imp. I. 1914].
[578] **Schreinemakers.** Pr. sc. Ak. Amst. 16 (13/4).
[591] **Schulze** (A.). Z. phys. Chemie (Leipzig) 86 (1914) [r. 4. XI; imp. 3. II].
[579] **Schreinemakers.** Pr. sc. Ak. Amst. 16 (1913/4).
[93] **Chavanne.** C. R. Ac. sc. P. 158 (1914, I) [8. VI].
[592] **Schulze** (J.). J. American Chemic. Soc. 36 (1914), fasc. III [r. 20. XII. 13].
[580] **Schreinemakers.** Pr. sc. Ak. Amst. 17 (1913/4).
[392] **Mathews,** *al.* J. phys. Chem. 18 (14), f. avril.
[628] **Tower,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. 36 (1914).
[518] **Rosanov,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. (New-York) 36 (1914), fasc. septembre [2. VII].
[614a] **[Strengers].** Tables annuelles de constantes (Paris, etc.) 3 (1912), éd. 1914.
[24] **Beckmann.** Z. ph. Ch. 89 (1914) [r. 18. VII].
[521] **Rosanov,** *al.* J. Am. Ch. S. 36 (1914) [17. VIII].
[581] **Schreinemakers.** Pr. sc. Ak. Amst. 17 (1914/5).
[517] **Rosanov,** *al.* J. Amer. Chem. Soc (New-York 36 (1914) [d. 25. VII; imp. X].
[244] **Jorissen.** Ch. Weekblad 11 (1914) [d. 31. X].
[582] **Schreinemakers.** Pr. sc. Ak. Amst. 17 (1914/5).
[516] **Rosanov,** *al.* J. Amer. Chem. Soc. 37 (1915), fasc. février [d. 31. XII. 1914].
[583] **Schreinemakers.** Pr. sc. Ak. Amst. 17 (1914/5).
[522] **Rosanov,** *al.* J. Am. Ch. S. 37 (1915), f. V [18. I].
[589] **Schreinemakers.** Verslagen K. Ak. Wetensch. Amsterdam 23 (1914/5) [d. 14. V].
[199] **Golodetz,** *al.* Patente Kl. 12a. Nr 286425. [22. XII. 1911; 10. VIII. 1915].
[159] **Evans.** J. Industry Engineer. Chem. 8 (1916) [d. 22. XII. 1915; imp. VIII. 1916].
[625a] **Tinker.** Phil. Magaz. (6) 32 (1916), fasc. août.
[408a] **Michaud.** Ann. Ph. (9) 6 (1917) [sept.-déc. 1916].
[557a] **Scheibler,** *al.* Pat. 299804. — 2. XI. 1913 [1. VIII. 1917].
[127a] **Drucker.** Z. ph. Chemie 92 (1917), fasc. 3 [d. 28. VIII. 16; r. 15. XII; imp. 19. VI. 17].

LISTE ALPHABÉTIQUE DES RECUEILS CITÉS

Entre crochets ont été mis les numéros qui accompagnent la désignation des travaux dans la liste par ordre alphabétique des auteurs. Les autres nombres représentent soit les tomes, soit quelquefois les années (celles-ci en italiques).

1. **Abhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig** [in-4°] 25 [427].
2. **Acta Universitatis Lundensis** [in-4°] 24 [239].
3. **American Chemical Journal** (Baltimore) [Ira Remsen] [in-8°] 19 [367], 22 [535], 47 [36].
4. *Ann. Ch. Pharm.* — Annalen der Chemie [und Pharmacie] (Heidelberg) [in-8°] [Fr. Wöhler, J. von Liebig, H. Kopp]. 88 [376], 92 [457, 489], 95 [559], 112 [530], 116 [523], 121 [524], 125 [525], 126 [158], 128 [29, 682], 136 [349], 151 [90], 162 [66]; (Leipzig, Heidelberg) [H. Kopp; A. W. Hoffmann; *al.*] 224 [285]. — Suppl. 1 (*1861*) [23].
5. **Annalen der Naturphilosophie.** 3 [430].
6. **Annalen der Physik** (Leipzig). (4) 39 [207].
7. *Ann. Ph. u. Ch.* — Annalen der Physik und Chemie (Leipzig) [in-8°]. (2) [J. C. Poggendorff] 18 [411], 25 [180], 38 [353], 92 [455], 93 [354, 488], 103 [252], 104 [253/4], 105 [694], 106 [255, 695]; 112 [355], 119 [106], 123 [7], 129 [696], 140 [305], 148 [153]; (3) [G. Wiedemann] 14 [271/2], 32 [452, 616], 34 [38, 442], 36 [39], 39 [691], 63 [426], 67 [69]; (4) [Drude] 10 [272a], 62 (?) [107]. — *1904* [299].
8. *Ann. Ch. Ph.* — Annales de Chimie et de Physique (Paris) [in-8°]. (2) [Gay-Lussac, Arago] 49 [179, 344a]; (3) [G. L; A; *al.*] 7 [35], 79 [372]; (4) [Chevreul, Dumas, *al.*] 1 [4, 31], 3 [61a], 4 [62], 11 [251], 23 [154], 25 [450], 26 [451], 27 [65]; (5) 1 [464], 7 [131], 14 [132], 20 [643]; (6) 15 [465], 20 [466]; (8) 19 [162].
9. **Annales de Chimie**, ou Recueil de Mémoires concernant la Chimie et les Arts qui en dépendent (Paris) [G. de Morveau, etc.] [in-4°]. (3) 58 [532].
10. **Annales de l'Enseignement supérieur** de Grenoble. 8 [472].
11. **Annales des Mines** ou Recueil de Mémoires sur l'Exploitation des Mines et sur les Sciences et les Arts qui s'y rapportent (Paris) [in-8°]. *Mémoires.* (8) 13 (1888) [329]; (9) 11 (1897) [330].
12. **Annales scientifiques de l'École Normale supérieure** (Paris) [in-4°]. (3) 4 [136], 6 [137].
13. **Anzeiger der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften** [math.-naturw. Cl.] (Vienne). *1911* [558].
14. **Apotheker Zeitung** [hrsg. v. Deutschen Apotheker-Verein] Berlin [in-8°]. 6 [560].
15. **Archiv der Pharmacie.** Eine Zeitschrift des allgemeinen Deutschen Apotheker-Vereins. Abtheilung Norddeutschland (Hanovre) [L. Bley]. (2) 79 [373].
16. **Archives des sciences** physiques et naturelles (Genève, Lausanne, Paris) [de la Rive] [in-8°]. (1) 22 [374], 27 [487]; (2) 39 [306]; (3) 6 [441].
17. *Arch. Néerl.* — Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la Société Hollandaise des sciences à Harlem [in-8°]. (1) [Bosscha, E. H. von Baumhauer] 24 [284, 284a, 657], 26 [288]; (2) 1 [288a, 289], 4 [584], 5 [507], 7 [585, 658], 8 [586/7, 659], 9 [588], 10 [319, 660], 11 [320, 661], 13 [662/3], 14 [664/5], 15 [265, 666]; (3) 3 [667].
18. **Archiv für Pharmacie.** Zeitschrift des Deutschen Apothekervereins [E. Reichardt]. 203 [685].
19. **Arkiv för kemi**, mineralogi och geologi utgifvet af K. Svenska Vetenskaps-Akademien' i Stockholm [in-8°]. 1 [639].
20. **Atti della R. Accademia dei Lincei.** *Rendiconti* (Rome) [Cl. mat. sc. natur.] [gr.-8°]. (5) 1 [203/4].
21. **Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino** [in-8°]. *1882* [432].
22. *Ber.* — **Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft** (Berlin) [in-8°]. 3 [626/7], 6 [96], 10 [419/21], 11 [351], 12 [67], 16 [194], 17 [279], 18 [325], 23 [176], 26 [439a], 34 [256], 37 [533].
23. Bihang ... **Jern-kontorets Annaler.** Ny serie. Tidskrift för svenska bergshandteringen (Stockholm) [in-8°]. 11 [26], 14 [26a].

24. **Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St-Pétersbourg** [in-8°]. (3) 16 [64].

25. **Bulletin de la Société chimique de Belgique** (Gand) [in-8°]. 24 [623a], 27 [92, 638].

26. **Bulletin de la Société chimique de Paris**, comprenant les comptes rendus des travaux de la Société [BÉHAL]. [in-8°]. (2) 1 [33], 2 [6], 12 [89], 17 [445], 24 [171], 33 [644]; (3) 11 [629], 21 [11/2], 31 [415]; (4) 5 [22a].

27. **Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie** et de distillerie de France et des Colonies (Paris) [DUPONT] [in-8°]. 28 [383/6].

28. **Bulletin de l'Ecole** Nationale de **Douai** [in-8°]. *1909* [382].

29. [Russe!]. Bulletin de l'Institut polytechnique de Kiev [in-8°]. *1905* [625].

30. **Chemiker-Zeitung.** Fach und Handelsblatt für Chemiker, etc. (Cöthen) [in-f°]. [VON VIETINGHOFF-SCHEEL]. 35 [286], 36 [198, 198a, 198b].

31. **Chemik Polski**, czasopismo poswięcone wszystkim gałęziom chemii teoretycznej i stosowanej. [Br. ZNATOWICZ] (Varsovie) [in-8°]. 1 [724].

32. **Chemisches Zentralblatt** (Leipzig) [in-8°]. *1854* [375], *1864* [34, 396, 683].

33. **Chemisch Weekblad** (Amsterdam). [in-8°]. 7 [37], 11 [244].

34. **Communications** from the **Laboratory** of Physics at the University of **Leiden** [K. ONNES]. 43 [212], 125 [300a].

35. **Comptes rendus** des Travaux de la **Société** helvétique à Aarau. *1881* [440].

36. *C. R.* — Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences (Paris) [in-4°]. 39 [356, 479], 52 [54], 57 [27/8, 394/5] 58 [3], 59 [60], 68 [88], 73 [447], 74 [443, 448], 81 [133, 170, 170a], 86 [134], 88 [326], 90 [642], 98 [232], 102 [135], 107 [467], 110 [468], 116 [369, 600], 118 [601], 122 [469, 602], 125 [9], 126 [10], 130 [76/7], 131 [78/9], 132 [80], 135 [91], 138 [414], 144 [45], 149 [177, 494a, 495], 151 [178], 158 [93].

37. **Cosmos.** Revue Encyclopédique hebdomadaire du Progrès des Sciences (Paris). [*Abbé* F. N. M. MOIGNO]. (1) 5 [456, 480/2].

38. Der **Naturforscher**, Wochenblatt zur Vorbreitung der Fortschritte der Naturwissenschaften [SKLAREK] (Berlin) [in-4°]. 2 [210], 5 [446].

39. Det Kongelige **Danske Videnskabernes** Selskabs **Skrifter.** Naturvidenskabelige og mathematiske Afdelninger. [Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark. Section des Sciences mathématiques et naturelles] (Copenhague) [in-4°]. (6) 8 [437].

40. Die **chemische Industrie** (Berlin) [E. JACOBSEN] [in-4°]. 13 [184, 184a], 35 [196, 196a].

41. Die **Deutsche Essigindustrie.** Wochenschrift hrsg. von Institut für Gährungsgewerbe in Berlin. 9 [155, 155a].

42. **Farmacevt** [Le Pharmacien] (Moscou) [in-8°]. *1903* [597/9].

43. Il **Nuovo Cimento.** Giornale di fisica, di chimica e loro applicazione [C. MATTEUCCI] (Pise). (3) 16 [233].

44. International. **Kongress für angewandte Chemie.** 5. vol. 1, Berlin 1904 [157].

45 [1]. **Izvěstija** fiziko-matematičeskago Obščestva pri Imperatorskom **Kazanskom** Universitetě. [Bulletin de la Société physico-mathématique de l'Université impériale de Kazan] [in-8°]. 14 [193].

46. **Jahresbericht** über die **Fortschritte der physikalischen** Wissenschaften, Chemie und Mineralogie. Aus dem Schwedischen übersetzt von E. WÖHLER. [BERZELIUS] [in-8°]. 11 [104].

47. **Journal de Chimie physique.** Électrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stoéchiométrie (Genève, Paris). [Philippe A. GUYE] [in-8°]. 5 [281/2], 6 [693].

48. **Journal de l'École Polytechnique** (Paris) [in-4°]. Cah. 54 [418a].

49. **Journal de Pharmacie et de Chimie** (Paris) [in-8°]. Contenant les Travaux de la Société de Pharmacie de Paris. Une Revue médicale et une Revue des Travaux chimiques. [VIGLA, J. NICKLÈS]. (3) 27 [493], 40 [55], 44 [30], 46 [61]; (4) 14 [449].

50. **Journal de Physique théorique et appliquée** (Paris) [J. C. d'ALMEIDA] [in-8°]. (2) 8 [471].

---

(1) Ce Recueil constitue en quelque sorte une seconde série du suivant :
Sobranie protokolov zasědanij sekcii fiziko-matematičeskich nauk Obščestva jestestvoispijtateleĭ pri Imperatorskom Kazanskom Universitetě [Recueil des procès-verbaux des séances de la section physico-mathématique de la Société des naturalistes à l'Université Impériale de Kazan].



51. **Journal für Chemie und Physik** (Nurnberg) [J. S. C. SCHWEIGGER] [in-8°]. (1) 28 [103].
52. **Journal für praktische Chemie** (Leipzig) [in-8°]. (1) [O. L. ERDMANN, G. WERTHER, KOBBE, v. MEYER] 61 [377], 92 [32, 325 c]; (2) [E. v. MEYER] 72 [476].
53. **Journal für technische und ökonomische Chemie** (Leipzig) [Otto Linné ERDMANN] [in-8°]. 8 [410].
54. **Journal of Industry and Engineer. Chemistry** (Easton, Pa). 1 [344], 2 [221], 8 [159].
55. *J. Ch. S. Tr.* — **Journal of the Chemical Society Transactions** (Londres). [H. WATTS] [in-8°]. (2) 51 [462], 71 [623], 73 [234], 79 [435], 81 I [702/3, 716/8], 83 [436, 704/5, 719], 85 [59, 431, 676], 87 II [228, 674], 89 II [387], 91 [324], 95 II [677], 97 [610], 99 [16, 633, 680], 101 [220b, 634/5, 680c, d], 103 I [169, 402/4], 105 [692]. — *Voir les recueils 95 et 100.*
56. **Journal of the Royal Institution of Great Britain** (Londres) [in-8°]. 1 [412].
57. **Journal of the Society of Chemical Industry** (Londres). 7 [690], 19 [701], 22 [44].

58. **Les Mondes.** Revue hebdomadaire des sciences et de leurs applications (Paris). [*Abbé* F. N. M. MOIGNO] [in-8°]. (2) 22 [397], 27 [444].
59. **L'Institut.** Journal général des Sociétés et Travaux scientifiques de France et de l'Étranger (Paris) [1re section : sc. math. phys. natur.] [in-4°] *1854* [357, 483/6].
60. **Lunds Universitets Årsskrift** [in-4°]. 1 [240].

61. **Mémoires de l'Académie** des Sciences de l'Institut impérial de **France** (Paris) [in-4°]. (2) 26 [494].
62. **Mémoires de la Société** des sciences physiques et naturelles de **Bordeaux**. (6) 1 [83], 3 [84].
63. **Mémoires de la Société** nationale des Sciences naturelles et mathématiques de **Cherbourg**. (4) 1 [603].
64. **Mitteilungen** über Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. **Ingenieurwiss.** 63, 64 [418].
65. **Monatshefte** für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften (Vienne). 20 [688].

66. **Nachrichten** der Königlichen **Gesellschaft** der Wissenschaften zu **Göttingen** [in-8°] *1906* [424].
67. **Nature.** A weekly illustrated Journal of Science (Londres) [in-4°]. 49 [20], 70 [714].
68. **Neues Jahrbuch** für **Pharmacie** und verwandte Fächer. Eine Zeitschrift des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins. Abteilung Süddeutschland. [G. F. WALZ, F. L. WINCKLER]. 1 [378], 2 [379].
69. **Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi** (Copenhague). 3 [237].

70. **Pharmaceutical Transactions** of England 28 [686].
71. **Philosophical Transactions** of the Royal Society of London [in-4°]. 159 [201], 162 [151].
72. **Physikalische Zeitschrift** (Leipzig) [RIECKE, SIMON] [in-4°]. 2 [108], 8 [41, 43a], 11 [454].
73. **Polytechnisches Centralblatt** (Leipzig) [G. H. E. SCHNEDERMANN, E. BÖTTCHER] [in-4°]. (2) 8? [380].
74. **Polytechnisches Journal** (Stuttgart, Augsbourg) [E. M. DINGLER] [in-4°]. 133 [381].
75. **Prace matematyczno-fizyczne.** [Travaux de mathématiques et de physique] (Varsovie) [S. DICKSTEIN] [in-8°]. 13 [730].
76. **Proceedings** of the **American Academy** of **Arts** and Sciences (Boston) [in-8°]. (2) 22 [17].
77. *Proc. Ch. S.* — Proceedings of the Chemical Society (Londres) [in-8°]. 4 [463], 14 [235], 18 [706/8, 720/2], 19 [56, 434], 20 [57, 388, 678], 21 [227, 675], 22 [389], 23 [323], 25 [679], 28 [220a, 680a, 680b].
78. **Proceedings** of the **Glasgow** Philosophical Society [in-8°]. 10 [110].
79. **Proceedings** of the **Physical Society** of **London** [J. SWINBURNE] [in-8°]. (4) 12 [21], 16 [338a, 339].
80. **Proceedings** of the **Royal Society** of **Edinburgh** [in-8°]. 21 [298], 25 [241].
81. **Proceedings** of the **Royal Society** of **London** [in-8°]. (2) 11 [529], 12 [681], 20 [152], 34 [13].
82. *Proc. Amst.* — Proceedings of the Sections of Sciences. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam [in-8°]. 3 [577], 4 [266], 5 [53, 669], 6 [497, 510/1], 7 [14, 187, 316, 670], 8 [317/8], 9 [512], 11 [250, 263], 13 [264, 270, 555], 15 [267], 16 [578/80], 17 [581/3].
83. **Procès-verbaux** des séances de la **Société** des sciences physiques et naturelles de **Bordeaux** [in-8°]. *1897* [139].

84. **Recueil** des **Travaux chimiques** des **Pays-Bas** et de la **Belgique** (Leiden) [DORP, FRANCHIMONT, etc.]. 3 [499, 500], 4 [501/2], 5 [503/4].
85. **Revue générale des sciences** pures et appliquées (Paris) [L. OLIVIER]. 15 [713].

86. **Science** (New-York). (5) 8 [68], 9 [218].
87. **Sitzungsberichte** der math.-naturw. Classe der Kaiserlichen **Akademie** der Wissenschaften (Vienne) IIA [in-8°]. 59 [209], 98 [283], 102 [368], 104 [370], 108 [689].



88. **Sitzungsberichte** der Niederrheinischen **Gesellschaft** für Natur- und Heilkunde zu **Bonn** [in-8°]. *1866* [698].

89. **Svensk Kemisk Tidskrift**. Organ for Kemistsamfundet i Stockholm, Kemiska sektionerna i Upsala och Lund samt Kemist föreningen vid Stockholms högskola [Å. G. EKSTRAND] (Stockholm) [in-4°]. 14 [460], 15 [640].

90. **Tables annuelles** de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, publiées sous le patronage de l'Association internationale des Académies (Paris, Leipzig, Londres, Chicago) [in-4°]. 1 [613], 2 [614], 3 [614a].

91. The **American Journal** of **Science** [and Arts] (New Haven) [B. SILLIMAN, D. DANA; éd. E. S. DANA] [in-8°]. (2) 19 [490], 37 [325b]; (4) 9 [609].

92. The **Chemical News** and Journal of Physical Science. A Journal of Practical Chemistry in all its applications to pharmacy, arts and manufactures [Ed. William CROOKES] (Londres) [in-4°]. 23 [229], 33 [109], 70 [346], 72 [346α/θ], 78 [236], 81 [536/8], 86 [709/10, 723], 88 [58], 89 [390].

93. The **Journal of Physical Chemistry** [Cornell University] (Ithaca, N. Y.) [D. W. BANCROFT, J. E. TREVOR]. 1 [19, 140, 216, 409], 2 [2, 607, 607a, 620], 3 [73, 217, 438, 621], 4 [94, 617/9], 5 [141, 156, 214], 6 [74/5], 18 [392].

94. The **Journal** of the **American Chemical Society** (Easton, Pa) [ENDEMANN, BEHR, MOORE; puis : William A. NOYES] [in-8°]. 17 [347/8], 21 [219, 608], 23 [425], 24 [222], 27 [223], 28 [343], 30[343a], 31 [514, 519, 534], 33 [168], 36 [238, 517/8, 521, 592, 628], 37 [516, 522].

95. The **Journal** of the **Chemical Society** of **London** [in-8°]. (2) 1 [528], 7 [200], 11 [687], 35 [47, 622], 37 [48], 39 [49, 50]. *Voir les recueils 55 et 100.*

96. The **Journal** of the **Franklin Institute** (Philadelphie). 172 [513].

97. The London, Edinburgh and Dublin, **Philosophical Magazine**, and Journal of Science (Londres) [in-8°]. (4) 9 [358, 492], 28 [325a], 40 [307], 45 [191, 684]; (5) 18 [205], 37 [22], 40 [294, 333], 44 [295], 46 [334], 47 [335], 48 [301, 336]; (6) 1 [296], 4 [302, 474], 6 [297], 20 [611], 32 [625a].

98. The **Pharmaceutical Journal** (Londres) [in-4°]. (4) 14 [*68 Coll.*] [710a], 17 [*71 Coll.*] [711, 711a].

99. The **Physical Review**. A Journal of experimental and theoretical Physics (Lancaster, Pa) [L. NICHOLS] [in-8°]. 30 [230].

100. The **Quarterly Journal** of the **Chemical Society** of London [in-8]. (1) 12 [531], 13 [526], 15 [527]. *Voir les recueils 55 et 95.*

101. **Transactions** of the **Connecticut Academy** of Arts and Sciences (New Haven) 3 [188, 188a].

102. **Transactions** of the Royal **Society** of **Edinburgh** [in-4°]. 45 [242].

103. **Travaux** et Mémoires des **Facultés** de **Lille** [in-8°]. *1894* [138].

104. **Universitetskija Izvěstija** [Bulletin de l'Université] (Kiev). [in-8°]. 41 [406/7].

105. **Verhandlungen** der Deutschen **physikalischen Gesellschaft** (Leipzig) [éd. Arth. KÖNIG]. 14 [115].

106. **Verhandlungen** der **Gesellschaft** deutscher **Naturforscher** und **Aerzte** (Lpz.) [in-8°]. *1894* [248].

107. **Verhandlungen** der naturforschenden **Gesellschaft** in Basel [in-8°]. 9 [247].

108. **Verhandlungen** der physikal.-medicin. **Gesellschaft** in Würzburg [in-8°]. (2) 14, Sitzgsb. [220].

109. *Versl. Amst.* — Verslagen der Vergaderingen van de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Koninklijke Akademie van Wetenschappen (Amsterdam). [in-8°]. 6? [212a], 8 [226, 588a, 670a], 9 [212b, 261], 11 [52, 671/2], 12 [496], 13 [100, 186, 268, 313], 14 [314/5, 315a], 17 [262], 18 [553], 19 [269], 23 [589].

110. **Zeitschrift** des Vereins deutscher **Ingenieure** (Berlin). 52 [416].

111. **Zeitschrift** für **analytische Chemie** (Wiesbaden) [FRESENIUS]. 24 [182/3].

112. **Zeitschrift** für **Chemie** und **Pharmacie**. Kritisches Journal. Correspondenzblatt und Archiv. (Heidelberg) [ERLENMEYER]. 7 [5].

113. **Zeitschrift** für die **gesammte Kälte-Industrie** (Munich) [LORENZ]. 5 [345]. 15 [417].

114. **Zeitschrift** für die **gesammten Naturwissenschaften**, herausgegeben von dem naturwissenschaftlichen Vereine für Sachsen und Thüringen in Halle (Berlin) [C. GRIEBEL, W. HEINTZ]. 33 [8].

115. **Zeitschrift** für komprimierte und **flüssige Gase**, sowie für die Press-luft Industrie (Weimar) [M. ALTSCHUL, C. HEINEL]. 8 [87, 87a, 87b].

116. **Zeitschrift** für **Mathematik** und **Physik** (Leipzig) [O. SCHLÖMILCH, E. KAHL, M. CANTOR] [in-8°]. 7 [127].

117. *Z. ph. Ch.* — **Zeitschrift** für **physikalische Chemie**, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre (Leipzig) [W. OSTWALD, J. H. VAN 'T HOFF] [in-8°]. 2 [453, 470, 505], 5 [473, 655], 6 [40], 7 [425a,



461], 8 [143, 422, 656], 9 [439], 11 [290], 13 [249], 24 [291], 26 [112], 28 [303], 29 [337, 561], 30 [506, 562], 33 [175, 563, 637], 35 [144, 338, 564, 726/7], 36 [99, 145/6, 258, 565/7], 37 [224, 292, 568], 38 [569], 39 [459, 570], 40 [85, 571], 41 [293, 572, 594], 43 [225, 573], 46 [405, 604, 728], 47 [309, 574], 48 [575], 49 [86, 545], 51 [150, 304, 546, 605], 53 [547], 54 [15], 63 [310], 64 [113], 65 [42, 340], 66 [25, 243, 341, 515], 68 [433, 520, 532a], 69 [164, 413, 729], 71 [43, 114, 342, 612, 615, 631], 72 [311], 73 [120], 74 [231, 632], 75 [129, 259], 76 [128], 77 [332], 78 [197], 79 [163], 81 [391, 653], 82 [576], 83 [114a, 116, 312, 654], 84 [208, 556/7], 86 [590/1], 89 [24].

118. Žurnal russkago fiziko-chimičeskago Obščestva. Chim. častĭ. [Journal de la Société physico-chimique russe. Partie chimique] (Petrograd) [Nicolai Aleksândrovič MENŠUTKIN]. 3 [63], 12 [398], 16 [273], 17 [1a], 34 [539], 35 [274, 498, 540], 36 [541/3], 37 [544, 606], 38 [275/6], 39 [165/6, 277/8, 359], 40 [172, 360/4, 645/8], 41 [117, 121, 124, 173/4, 365/6, 365a], 42 [118/9, 649, 649a, 650], 43 [122/3, 195, 651], 44 [652].

DISSERTATIONS UNIVERSITAIRES

Amsterdam : 1898 [636], 1900 [98, 458], 1901 [260], 1904 [46, 185], 1906 [101], 1908 [552], 1910 [331].
Berlin : 1885 [699].
Bordeaux : 1900 [551], 1901 (éd. Paris) [82].
Bruxelles : 1909 [327], 1911 [624].
Budapest : 1910 [475].
Delft : 1909 [167].
Göttingue : 1898 (éd. Hanovre) [111].
Iéna : 1892 (éd. Wolfenbüttel) [181].
Kiev : 1904 [408].
Kiel : 1912 [206].
Leipzig : 1900 [725].
Leyde : 1892 [287], 1899 [213, 699a], 1900 [396a].
Marbourg : 1862 [126].
Moscou : 1903 [596].
St-Pétersbourg : 1884 [280].

STATISTIQUE

Le *nombre des auteurs* est 312.

En ce qui concerne les *langues*, des 760 travaux, il y en a : 258 en allemand, 218 en anglais, 172 en français, 57 en russe, 40 en hollandais, 7 en suédois, 5 en italien, 2 en danois, 2 en polonais, 1 en grec (moderne) (1).

Il y a 118 *recueils*, dont les titres sont : 41 en allemand, 29 en anglais, 29 en français, 5 en russe, 4 en suédois, 3 en italien, 2 en danois, 2 en hollandais, 2 en polonais, 1 en latin. Il y a 28 dissertations.

Les *recueils qui contiennent le plus de travaux* sont les suivants :

Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	106
Žurnal russkago fiziko-chim. Obščestva (Petrogr.)	48
Journal Chemical Soc. Transactions (Londres)	46
C. R. de l'Académie des sciences de Paris	43
Annalen der Physik und Chemie (Leipzig)	31
Proc. K. Akademie Wetensch. Amsterdam	26
Archives Néerl. sciences exactes naturelles	25
Philosophical Magazine (Londres, etc.)	21
Annales de Chimie et de Physique (Paris)	20

Voilà la statistique relative à l'espace. Pour ce qui est relatif au temps, le nombre des écrits est :

Avant 1850		12
Pendant 1850—1859	Périodes décennales	39
— 1860—1869	Périodes décennales	56
— 1870—1879	Périodes décennales	52
— 1880—1889	Périodes décennales	56
Pendant 1890—1894	Périodes quinquennales	45
— 1895—1899	Périodes quinquennales	73
— 1900—1904	Périodes quinquennales	183
— 1905—1909	Périodes quinquennales	115
— 1909—1914	Périodes quinquennales	125 (2)

(1) Pour une foule de raisons, cette statistique n'a qu'une valeur très relative. Toutefois elle suggère des remarques. Les écrits **allemands** sont les plus nombreux (comme ailleurs), tandis que les **français** n'arrivent qu'au 3e rang. W. OSTWALD écrivait (vers 1900) : « Les progrès immenses faits par l'Allemagne l'ont mise à la tête des nations. — On observe en France certains signes inquiétants d'une diminution des travaux scientifiques. » Dans un mémorable discours, DE VAREILLES, des Facultés de Lille, affirmait (vers 1910) que : « Depuis vingt ans, tout s'abaisse, tout pâlit, tout s'affaiblit en France. Le pays semble ne plus produire d'hommes supérieurs. » Cela est, croyons-nous, exagéré. Mais l'illustre TAINE ne dit-il pas que « nous assistons au suicide de la France » ! Ce beau pays, qui possède de magnifiques réserves de régénération morale, et dont le passé fut si glorieux, obtiendra, espérons-le, sa rédemption. Le sang versé continue le Calvaire. — Le nombre élevé des travaux en **anglais** s'explique par ce que les publications américaines sont en cette langue. On sait que la science aux États-Unis est en grande partie une importation allemande. — Quant aux écrits de **Belges**, nous regrettons amèrement qu'il n'y en ait que deux ou trois : *rari nantes*. Si notre pays brille (ou brillait) au point de vue économique, il ne peut suffire, à nos yeux, que ce soit en province seulement, ou à peu de chose près, qu'il y ait des savants éminents, d'ailleurs illustres par l'alliance de la Science et de la Foi. Réaliser le plus de bien-être possible au prix du moindre effort, est un triste idéal ; on déchoit en cessant de lutter. Belges, les jeunes, secouons notre torpeur ! La volonté transporte des montagnes ! Il nous faut préparer à notre fier pays une renaissance intellectuelle. Il faut que, d'ici quelques lustres, la science belge n'ait, dans aucun domaine, plus rien à envier de celle de nos voisins du Nord, du Sud ni de l'Est ! Il y a là d'autres victoires, plus fécondes, plus radieuses à remporter que celles des champs de bataille...

(2) Pendant la période de guerre, les circonstances ont fait que bien des écrits ont pu nous échapper entièrement. Au point de vue scientifique, Bruxelles fut, pendant ces néfastes années, comme séparé du reste du monde. Néanmoins on peut constater que le drame militariste a causé à la Science des ravages sinistres. Et cela doit continuer !

ADDITIONS ET CORRECTIONS

p. 2, l. 13, ajouter : HECHT [*220*, p. XXVIII].

p. 2, note 5, ajouter : Au sujet de la distillation des systèmes de substances non miscibles, voir C. VON RECHENBERG [*475a*, p. 300/75]. Pour le cas où un constituant est l'eau, on trouvera un exposé complet (jusqu'en 1905) dans GRAETZ [*202*, p. 962 s.]. Sur l' « hydrodistillation », consulter C. v. R. [*475a*, p. 336/47] qui dresse une Table donnant, avec les renseignements bibliographiques, la composition de la vapeur pour diverses pressions, les tensions de vapeur partielles et la densité de vapeur, les substances distillées en présence d'eau étant rangées par ordre de grandeur croissante de la temp. d'ébullition.

p. 10, n° **11**. C. v. RECHENBERG [*475a*] emploie les expressions : *Gemische mit Minorsiedetemperatur*, - - *Majorsiedetemperatur*, pour désigner respectivement les mélanges azéotrop. de 1re [p. 572/93] et de 2e espèce [p. 599/625].

p. 16, l. 17, ajouter : sur la variation de volume, et surtout [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329/45 (d. 5, 20. VII)] (1), où il donne la chaleur de mixtion, pour différentes conc., dans 33 systèmes. Dans ce travail et déjà dans une Note antérieure [*C. R.* 157 (1913), p. 849 (10. XI)], BAUD donne l'expression $Cx(1-x)$ pour la chaleur absorbée dans le cas où il n'y a pas de phénomène chimique. Cette formule serait valable notamment dans le cas de la mixtion entre eux d'hydroc. cycliques et d'h. saturés (2). BIRON (1910, 1912) avait donné une expression analogue pour le volume.

p. 16, note 9, ajouter : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 et s.], qui donne encore les systèmes (chl. éth., toluène) (1440a), (b. ou homologues, br. éth.), dit que dans ce cas il y a un phénomène chimique se superposant au phénomène physique. Toutefois la courbe de cristallisation du système (br. éth., xylène) n'accuse pas l'existence d'une combinaison.

p. 17, l. 11, après *Table*, ajouter : BAUD [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 et s.] croit qu'il y aurait développement de chaleur dans la mixtion de dérivés halogénés avec des hydrocarbures cycliques non saturés : cela a lieu, par exemple, pour les systèmes (chloroforme, R. hexène) (1417c), (R. hexène, br. éth.) (1455d). Ces conclusions nous paraissent prématurées. Nous croyons que la nature du dérivé halogéné (notamment son nombre d'atomes d'halogènes) influe considérablement.

p. 18, l. 6, la note doit s'appliquer à la fin de la phrase.

p. 19, l. 11, ajouter : la règle a lieu pour le système (acétone, benzène) (1095), que cet auteur étudie de près.

p. 20, l. 17, fig. 2, p. 64.

p. 24/6 (nos **23/4**). — *N. B.* En rédigeant ces pages, nous n'avions pas connaissance du travail [*475a*, p. 585/7] où C. v. RECHENBERG fait un parallèle entre la suite des solubilités et celle du degré d'association.

p. 28, l. 11, lire FARRALLEY.

p. 28, l. 12, après [n° **21**], ajouter : cas du système (Pb, Cu) (1996).

p. 28, fin du n° **25**, ajouter : Les lois qui président au fractionnement de deux liquides par la distillation s'appliquent à l'ébullition des métaux à très haute température.

p. 28, n° **26**. Suivant C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 599], l'azéotropisme de 2e espèce correspondrait toujours à une addition (labile) des constituants.

p. 30, fin note 2, ajouter : Cf. C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 587/8].

p. 37, l. 10 ↑, ajouter : Cf. DÜHRING [*134a*], HECHT [*220*, p. XXVIII].

p. 46, n° **40**, le lecteur tracera aisément les figures.

p. 50, note 3 : on ne peut nier que DOLEZALEK ait raison au point de vue expérimental ; note 4 : l'opinion de POINCARÉ est fondée, mais la comparaison ne l'est pas.

p. 62, tout en bas, ajouter : Nous dressons aussi une Table (destinée à paraître en même temps que la précédente, en 1 volume) qui indiquera, pour un grand nombre d'importants systèmes non-az. de corps difficilement séparables (cas des pinènes α et β, pour lesquels H. WUYTS a vainement recherché une méthode), la substance la plus avantageuse à incorporer pour pouvoir fractionner (3).

p. 64, l. 4, après [*43a*], ajouter : C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 554/72].

p. 64, l. 28, ajouter : DRUCKER [*127a*].

p. 64, l. 8 ↑, après l. 5, ajouter *per ascensum*.

p. 65, l. 17 fin, ajouter : sauf pour la liste 17.

p. 66, m = conc. az. en poids ; μ = conc. az. moléc. ; π = pression critique en atmosphères.

---

(1) A cause des événements, nous n'avons pu nous procurer ce Mémoire ni celui de Timofeev. Nous n'en avons eu connaissance que par des résumés très succincts.

(2) Elle aurait lieu pour les systèmes : (cyclohexane, br. éth.) (1455c), (CCl^4, benzène) (1430), (cyclohexane, toluène) (1910a).

(3) Il y aurait là ample matière à brevets !

[33] ε 100,6;; [*39*] ε 103,5;; **p. 69**, ac. but., δ 9787;; [*71*] δ^{15} (br.): 2,905; $\delta_{az.}$: 2,718∽;; [*73*] ε 154∽; *m* 20∽;; [*76*] dilat.!;; [77] δ 985;; **p. 70**, l. 4, très considérab'e; l. 5: dibromométhane (98,5);; p. 70, ac. isobut., δ 9682; ac. but., δ 9786;; **liste 14**: les mercaptans se fixent aisément sur la plupart des hydrocarbures non-saturés (cf. *Appendice*, § 3);; [104] Cf. Ramsay, Young [*J. Ch. Soc.* 49 (1886), p. 790]; isothermes: C. v. Rechenberg [*475a*, p. 543];; [*105*] cf. Richardson [*J. Ch. Soc.* 40 (1881), p. 766]; isoth.: C. v. R. [*475a*, p. 543];; [*106*] cf. Schmidt [*Z. ph. Ch.* 7 (1891), p. 433; 8 (1891), p 641];; [*107*] cf. Ramsay, Young [*Ber.* 19 (1886), p. 2107]; isoth.: C. v. R. [*475a*, p. 543];; [108a] ac. val. n. (« 184,4 »): Kahlbaum [*249*; *Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 577];; [108b] ac. isocaproïque (« 200,5 »): K. [*id.*];; [108c] ac. caproïque *n.* (« 205,7 »): id.;; [109] cf. id.;; [109a] ac. caprylique *n.* (« 237,5 »): cf. id.;; [109b] ac. benzoïque (« 249 »), cf. id.;; **liste 17**, la colonne 4 donne la conc. en poids de la substance indiquée dans la première colonne (hydrocarb.) et non de l'acide [1];; [*115*] μ 86,3∽; supprimer δ 1,20∽;; [116] μ 57∽;; [117] μ 56,2∽;; [118] μ 55?;; [119] μ 55∽;; [120] μ 48,2∽;; [121] μ 33,3∽;; [122] μ 9∽;; [123] μ 1,5∽;; [126] θ 234,8;; [*128*] chaleur absorbée: Baud, *B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329;; [*129*] 2e dét.: ε < 80,0 (= 79,9?); défaut de diène (E 80,*4*); action chim. sensible;; [*132*] δ_t 88448; chal. absorb.: Baud, *B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 329 s.; 2e déterm.: $\delta_{az.}$ 930;; [*133*] μ 40∽;; [*134*] δ (É. b.) 88315; μ 22,5; $\delta_{az.}$: 9988;; [*135*] μ 22∽;; [*136*] μ 17,5∽;; [*137*] μ 14,5∽; 2e déterm.: $\delta_{az.}$ 1,023;; [*142*] δ (É. b.): 88315; μ 64,2; 2e déterm. *m* 69; δ 919;; [*143*] μ 55,5;; [*144*] μ 56∽;; [*145*] μ 54,5;; [*146*] μ 28;; [*147*] μ 18;; [*148*] μ 14,5;; [*149*] μ 15,5;; [*150*] μ 6,5∽;; [*154*] δ (É. b.) 88315; μ 79; 2e déterm.: $\delta_{az.}$: 895;; [*155*] μ 77∽;; [*156*] μ 76∽;; [*157*] μ 54,5∽;; [*158*] μ 43;; [*159*] μ 40∽;; [*160*] μ 35∽; δ 930;; [*161*] μ 15,5∽; δ 938;; **p. 74**, ac. but. δ 9786;; [*164*] δ (É. b.) 88315; μ > 9,5;; [*165*] μ 94∽;; [*166*] μ 93∽;; [*167*] μ 66∽;; [*168*] μ 60∽;; [*169*] μ > 51;; [*170*] μ 60;; [*171*] μ 48∽;; [*172*] μ > 33;; [*173*] μ 34,5;; [177] M *106*;; [*178*] μ 86; δ 883;; [*179*] μ 86;; [*180*] μ 74; δ 899;; [*181*] μ 61;; [*182*] μ 52;; **p. 75**, ac. but., δ 9786;; [*197*] δ 982∽; à vérifier: il y aurait contraction!;; [*218*] *m* 32∽; μ 40∽;; [*220*] μ 85∽;; [*243*] faible contraction: [*680d*, p. 1962];; [259a] aniline et œnanthol, addition par dissol. en prop. mol., la temp. passe de 27 à 89°: A. R. Leeds [*Ber.* 16 (1883), p. 287]. De même pour xylidine-œnanthol;; **p. 80**, *acétone*: *E 56,25*; *M. É. c.* δ 88255;; [*274*] $\delta_{az.}$: 8190;; [*308*] 51,*6*;; [*320*] $E_{tr.}$ 113,5;; **p. 83**, l. 7 8, tétrachloréthylène doit descendre d'une ligne;; [*341*] 51,*6*; [*343*] ε 54,6;; [*344*] il y a confusion et il faut supprimer la ligne;; [*347*] $\delta^{18}_{;}{}^{75}$: 1,4169;; **p. 88**, l. 25, supprimer dibromométhane (58,2∽);; [*476*] $\overline{B}$;; **p. 90**, l. 18, benzyl. (205,5);; [522] $\overline{A}$;; [523] cf. Ramsay, Young [*Phil. Tr.* 178 A (1887), p. 313, 321]; isoth.: C. v. Rechenberg [*475a*, p. 542];; [*524*] cf. Ramsay, Young [*Phil. Tr.* 176 (1885), p. 123], Batelli [*Mem. Ac. Torino* 44 (1893 II)], Kahlbaum [*249*]; isoth.: C. v. Rechenberg [*475a*, p. 542, p. 572/4];; [*528*] cf. Ramsay, Young [*Phil. Tr.* 180 (1889), p. 137]; isoth.: C. v. R. [*475a*, p. 542, 576/7];; [*531*] cf. Richardson [*J. Ch. Soc.* 49 (1886), p. 762, 765]; isoth.: C. v. R. [*475a*, p. 542];; [532] alc. B (« 117,6 »), cf. Kahlbaum [*249*; *Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 577 s.];; [533] cf. Schmidt [*Z. ph. Ch.* 7 (1891), p. 433; 8 (1891), p. 641]; [538] cf. Kahlbaum [*249*; *Z. ph. Ch.* 26, p. 577 s.];; [539] cf. Richardson [*J. Ch. Soc.* 49 (1886), p. 764];; [*593*] acét. $\overline{B}$;; **p. 97**, alc. $\overline{A}$;; **p. 98**, l. 27, acét. benzyle (*216*);; **p. 101**, l. 16, R. hexadiène, δ 85975; l. 30, δ 8198; l. 4 ▲, δ 88448;; **p. 101**, *R. hexadiène 1. 3.* Fin 1917 nous avons fait, avec un produit très pur (δ 85975; *E 80,4*; cf. *Append.*), de nouvelles mesures, notamment pour les 6 systèmes suivants;; [*680*] ε 56,45; *m* 61,5; δ 8400; Λ 5∽;; [*681*] ε 66,7; *m* 65,5; δ 841;; [682] ε 70,3;; [*683*] ε 75,7; δ 860;; [*685*] ε 76,0; *m* 78,5∽; δ 851; Λ 4, 5∽;; [687] ε 79,2; *m* 88,5;; [739] alc. $\overline{A}$;; **p. 104**, l. 21 ▲, $\overline{P}$; l. 20 ▲ *di B* (109);; **p. 105**, acétonitrile δ 8035;; [2] [783] 42, 25;; [*801*] δ 980;; [*802*] ε 200∽; δ 960∽;; **p. 109**, l. 3 ▲, but. $\overline{A}$ (178,6);; **p. 111**, l. 13 ▲, M. $\overline{B}$. c.;; **p. 112**, l. 28, supprimer dibromométhane (58,2);; [877a] benzald. (179,2): Kahlbaum [*249*; *Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 577 s.];; **liste 122** [904a] chloracétald. (85,3) et eau ⟶ 85,5 (décomp. part.): Beilstein [3e éd., I, p. 927];; [905] cf. Moitessier, Engel [*Jahresb. Ch.* 1880, p. 142]. Suivant van Rossem [*Z. ph. Ch.* 62 (1908), p. 681], sous 740 mm., chloral (97,4) + eau (99,25) ⟶ 94,9;; [914a] aniline (184,35) et camphre (208∽): pas az. L.;; **liste 131** [922a] tri M. am. (3,5) et i. M (42,6): addition dans certaines conditions;; [949] cf. Kahlbaum [*249*; *Z. ph. Ch.* 26, p. 577 s.], ainsi que pour: di M. toluidine *o.* (« 184,8 »), di M. aniline (« 193,1 »), M. aniline (« 193,8 »), toluidines *o.* (« 199,7 »), *p.* (« 200,4 »), *m.* (« 201,3 »), É. aniline (« 204,0 »), di M. toluidine *p.* (« 209,5 »), di É. an. (« 215,5 »); cf. aussi C. v. Rechenberg [*475a*, p. 559/63];; [*974*] Λ 6,1;; **p. 123**, l. 4 ▲, 56,*4*;; [*1053*] ε *65,5*∽;; [*1056*] M. É. c. (δ 8255);; [*1060*] cf. C. v. Rechenberg [*475a*, p. 567/9];; [1066a] acétophénone (« 201,5 »): Kahlbaum [*249*; *Z. ph. Ch.* 26, p. 577 s.];; [1066b] camphre (« 206 »): Allen [*J. Ch. Soc.* 77 (1900), p. 400, 413], Young [*J. Ch. Soc.* 55 (1881), p. 483];; [*1069*] autre déterm.: ε 56,0;; [*1100*];; [*1117*] 42,*25*;; [1126a] gayacol (205,1) et fenchone (192), il y a addition par simple dissolution: Tardy [*B. S. ch. Fr.* (3) 27 (1902), p. 603;; [*1161*] δ 950;; [1235a] s. M (37,2) et i. M (42,6), il y a addition dans certaines condi-

---

(1) La plupart des nombres de la 5e colonne de la **liste 17** ont été calculés, d'après ceux de la 4e, sans qu'on eût fait cette remarque et sont donc malheureusement inexacts; d'où les corrections indiquées.

(2) **Liste 60.** Les conclusions sont douteuses. La structure du produit E 117∽ le rattache-t-elle bien à cette liste?

tions : CAHOURS [*B. S. ch. Fr.* (2) 4 (1865), p. 10];, **p. 134**, l. 18 ↑, 181,75;; **[1258a]** i. M (42,6), dans certaines conditions, il y a combinaison F—4 : DE FORCRAND [*Jahresb. Ch.* 1880, p. 472];; **[1261]** dans certaines conditions, combinaison F 1,6 : CHANCEL, *al.* [*Z. anorg. Ch.* 25 (1886), p. 118];; **[1266a/c]** br. propylène (141), bromb. (156,1), br. triméth. (167∽) : KAHLBAUM [*249; Z. ph. Ch.* 26, p. 577 s.];; **[1266d]** iodb. (« 188,2 »), voir YOUNG [*J. Ch. Soc.* 55 (1889), p. 486];; **[1433]** **[1439]** **[1446]** δ_4^{10};; **p. 143**, bromoforme δ^{15} : 2,905;; **[*1609*]** cf. KAHLBAUM [*249; Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 577], de même pour les nitrotoluols *o.* et *p.*;; **[1635]** dans certaines conditions, il y a addition : F—3°, BERTHELOT [*Jahresb. Ch.* 1856, p. 293];; [1667] act. *très lente* à fr.; az.?;; **[*1670*]** δ_4^{10} : 809; $\delta_{\text{ss.}}$ 870 (?);; **[1675/7]** action chimique rapide *à l'ébullition*;; **[1687/90]** cf. YOUNG, THOMAS [*J. Ch. Soc.* 63 (1893), p. 1191 ou s.];; **[1690a]** prop. M (79,7), voir id.;; **[1690b]** form. P (80,8), voir id.;; **[1690c]** isobut. M (92,3), voir id.;; **[1690d]** form. $\overline{B}$ (98,3∽), voir SCHUMANN [*Ann. Ph. u. Ch.* (3) 12 (1882), p. 40 et s.];; **[1690e]** prop. É (99,0), voir : YOUNG, THOMAS [*J. Ch. Soc.* 63 (1893), p. 1191 ou s.];; **[1690f]** acét. P (101,55), voir id.;; **[1691]** cf. id.;; **[1692]** cf. SCHUMANN [*Ann. Ph. u. Ch.* (3) 12 (1882), p. 40 s.];; **[1692a]** acét. $\overline{B}$ (118), voir id.;; **[1694a]** form. $\overline{A}$ (123,6), voir id.;; **[1694b]** isobut. B (159∽), voir id.;; **[1694c]** prop. $\overline{A}$ (160,3), voir id.;; **[1695a]** but. $\overline{A}$ (178,6), voir id.;; **[1696a]** benz. M (199,55), voir KAHLBAUM [*249; Z. ph. Ch.* 26, p. 577 s.] **[1698a]** pentane *n.* : YOUNG [*J. Ch. Soc.* 71 (1897), p. 446];; **[1698b]** di. P : YOUNG, FORTEY [*J. Ch. Soc.* 77 (1900), p. 1126];; **[1699]** cf. YOUNG et THOMAS [*J. Ch. Soc.* 67 (1895), p. 1071];; **[1700]** cf. YOUNG [*J. Ch. Soc.* 59 (1891), p. 626, 911], C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 312];; **[1701]** cf. YOUNG et FORTEY [*J. Ch. Soc.* 75 (1899), p. 873];; **[1703a]** heptane *n.* (98,45), voir YOUNG [*J. Ch. Soc.* 73 (1898), p. 675];; **[1703b]** di. $\overline{B}$ (109), voir Y. et FORTEY [*J. Ch. Soc.* 77 (1900), p. 1126];; **[1704]** cf. Y. et THOMAS [*J. Ch. Soc.* 77 (1900), p. 1145];; **[1704a]** octane *n.* (125,8), voir id.;; **[1704b]** *p.* xylol (138,2), voir NEUBECK [*Z. ph. Ch.* 1 (1887), p. 655];; **[1705a]** naphtaline (218,1), voir ALLEN [*J. Ch. Soc.* 77 (1900), p. 400,413];; **[1707b]** benzonitrile (« 190,6 ») voir KAHLBAUM [*249; Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 577 ou s.];; **[1708]** cf. BATELLI [*Ann. Ch. Ph.* (6) 25 (1892), p. 38], RAMSAY et Y. [*Phil. Tr.* 177 (1887), p. 57];; **[1718]** cf. KAHLBAUM [*249; Z. ph. Ch.* 26, p. 577 ou s.], ainsi que pour les crésols *o.* (« 190,1 »), *m.* (« 200,5 »), *p.* (« 201,1 »); C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 563/7];; **[1727a]** quinoléine, voir : YOUNG [*J. Ch. Soc.* 55 (1881), p. 483];; **[*1771*]** **[—*6*]** δ_4^{10} : 809;; **[*1830*]** δ 1,008∽;; **[*1908*]** 2ᵉ déterm. : $m < 52$;; **[—*9*]** 2ᵉ d. : $\epsilon < 79{,}9$;; **[*1915*]** 2ᵉ d. : ε 79; *m* 40∽;; **[1917]** 2ᵉ dét. : pas az., assez net;; **[*2034*]** cf. E. DEUSSEN, *Z. ph. Ch.* 59? (1906), p. 297 s.;; **[*2040*]** RICHARDSON [*J. Ch. Soc.* 49 (1886), p. 762, 765]; cf. KAHLBAUM [*249; Z. ph. Ch.* 26 (1898), p. 577 s.]; C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 542];; **[*2041*]** 110 est de ROSCOE; en réalité, c'est 82 (ou 92?) avec décomposition;; **[*2057a*]** chloral (97,75) et alc. M (64,7) ⟶ 106 : JACOBSEN [*Ann. Ch.* 157 (1871), p. 244];; **[*2058*]** au lieu de 166,8 lire 116,8. BEILSTEIN donne 115/7, un autre 116.4;; **[*2058a*]** chloral (97,75) et alc. all. (96,9) ⟶ 116 : OGLIALORO [*Ber.* 7 (1874), p. 1462];; **[*2059a*]** chloral (97,75) et alc. $\overline{A}$ (131,8) ⟶ 145/7 : BEILSTEIN. — *N. B.* Le chloral s'additionne aussi à l'alc. cétylique, au bornéol, à l'isobornéol, à la glycérine; de même, le B. chloral se combine à l'alc. É [PINNER, *Ann. Ch.* 179, p. 42] et le bromal à l'alc. É [SCHÄFFER, *Ber.* 4 (1871), p. 367], au bornéol et à l'isobornéol;; **[2089]** il n'y a pas addition sensible des constituants. L.;; **[2094a]** phénol (181,5) et pipérazine (145,5), il y a addition : A. SCHMIDT, WICHMANN [*Ber.* 24 (1891), p. 3242];; **[*2095*]** suivant V. ALEXEÉV [*Ber.* 17 (1884), Ref., p. 38/9], le phénol (« 181,4 ») et l'aniline (« 182 ») ⟶ 182,5 (μ 50∽); il peut y avoir add. mol. à mol.: HÜBNER [*Ann. Ch.* 210 (1881), p. 342], DALE, *al.* [id., 217 (1883), p. 387], DYSON [*J. Ch. Soc.* 43 (1883), p. 466], V. ALEXEÉV [*l. c.*], MYLIUS [*Ber.* 19 (1886), p. 1002], SCHREINEMAKERS [*Z. ph. Ch.* 29 (1899), p. 581], LIDBURY [*Z. ph. Ch.* 39 (1902), p. 453], KREMANN [*Monatsh. Ch.* 25 (1904), p. 1215], C. v. RECHENBERG [*475a*, p. 715];; **[2096]** il doit y avoir erreur, car, suivant KREMANN [*Monatsh. Ch.* 27 (1906), p. 106], il y a add. Il y a aussi add. du ph. aux tol. *o.* et *p.* (F 27 ; F 30, déc. à 135°) [*l. c.*; *J. ch. Soc.* 43, p. 468], ainsi qu'à la *m.* xyl.(F 16);; **[*2107*]** cf. [*475a*, p. 727/8];; **[*2121a*]** phénol (181,5) et camphre (208∽), deux combin. instables : F — 23∽ ; δ 1,0205; ou F < — 50; δ 1,040 — suivant qu'il y a 1 ou 2 molée. de ph. pour 1 de c.; le c. se combine aussi à d'autres ph.: E. LÉGER [*C. R.* 111 (1890), p. 109; *B. S. ch. Fr.* (3) 4 (1890), p. 724/7]. cf. déjà BUFFALINI [*Gaz. med. Lomb.* 1873], DESESQUELLES [*Arch. pharm.*, sept. 86], PASKRIS, *al.* [*Pharm. Post*, nov. 88]. Suivant BREDT [*Ann. Ch.* 314 (1900), p. 378], sous 14 mm, ph. (79,2) + c. (85) ⟶ 92;; [2155] az. suivant : GMELIN-KRAUT, *Anorg. Ch.*, 7ᵉ éd., t. I, p. 193;; **[*2243*]** ε 55,45 ou 55,5; δ_{15}^{15} : 1,450;; **[*2316*]** 2ᵉ dét. : ε 63,75;; **[*2324, 36, 42*]** ε vérifié sur diène E 80,4;; **[*2365*]** alc. iso. P;; [2369] pas az.;; **[*2425*]** ε 172,3; peu net, action.

p. 199, col. 2, l. 1, après F — 34,5; ajouter : **E 187]** * 6. — Isocaproïque [M 116;

p. 199, l. 3 ↑, ajouter : L'ouvrage de v. RECHENBERG (1910) qui nous avait échappé, contient [*475a*, p. 496/527] une liste de substances procédant par point d'ébullition ascendant pour 760 mm. Elle indique en outre les températures d'ébullition pour diverses pressions.

p. 199 et suiv., dans la **liste de substances**, ajouter : **Alcools**. Di. M. É. carb. E 102,9, ANSCHÜTZ, *al.* (1895), est trop haut! Pentaméthénylique E 139, WISLICENUS, *al.* (1893). Menthol E 213,6, suivant autre. — **Alcools halogénés**. Dichlorhydrine α E 182 (!?), KAHLBAUM (1885). — **Aldéhydes**. Parald., mieux E 123,5 (L.). Ald. octyl. *n.* E 175, SEMMLER (1906). — **Cétones**. M. hexyl. E 171,

Anschutz, *al.* (1895) est trop bas. Fenchone E 191, Bertram, Helle (1900). Camphre E 206,0, Allen (1900) doit être trop bas! φ. B. 3. c. : E 220. — **Hydrocarbures**. Diisopropényle = di M. butadiène β γ : E 71. Dipropényle (2. 4. hexadiène) : δ 734∽, E 82. Camphène E 160,5, Semmler [*Die äther. Öle*, 1906]. Myrcène E 171,5. Semmler (1901). Indène [F—2 ; δ 1,02∽ ; E 180,3]. — **Oxydes**. Safrol E 233, Semmler (1906). Isosafrol, mieux E 254. — **Substances diverses**. PCl^3 : E 73,8. Young. Soufre : E 444,5. Na : E 742. Cd : E 770. Zn : E 932.

p. 209, col. 2, notes, l. 6, lire : haut *que le cyclohexène*.
p. 213, Éther M. géraniol : E *206*∽, δ 880∽.
p. 221 [*69*] : *Dampfdruck*.
p. 227 [*202*], ajouter : 2e édition, tome 3.
p. 239, intercaler : [*475a*] **Rechenberg** (C. von). — *Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation*. (*Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre*). Miltizt bei Leipzig, 1910. [in-8° de XII + 493 p.] [Préface d. XII. 09]. Partic. p. 572/93, 599/625. — N. B. L'auteur insiste à raison [p. 584] sur la grande importance de l'azéotropisme.

DONNÉES SUR DE NOUVEAUX SYSTÈMES (L.) (1)

Liste 6. — *Ac. form.* (*100,75*) et chlorb. (131,8) : 94,5∽ ; bromb. (156,1) : pas az. — *Ac. acét.* (*118,5*) et chl. $\bar{A}$ (101) : 99,5∽ (*m* 5 ?). — *Ac. prop.* (*140,7*) et chlortoluol *o.* (159) : 140,5∽ (*m* 65∽ ; μ 75∽). — *Ac. isobut.* (*154,35*) et chlortoluol *o.* (159) : 150 (*m* 40∽ ; μ 50∽ ; Λ_{40} : 0,6). — *Ac. but.* (*163,5*) et br. triméth. 167∽) : 159∽. — *Ac. isoval.* (*176,5*) et chlortoluol *o.* (159) : pas az. — *Ac. caproïque* (*204,5*) et iodtoluol *p* (212∽) : 203,5∽ (*m* 50∽ ; μ 65∽).

Liste 16. — *Ac. isoval.* (*176,5*) et but. B (157) : pas azéotropisme.

Liste 17. — *Ac. form.* (*100,75*) et M. R. hexane (101,8) : 81 Hé (*m* 35∽). — *Ac. acét.* (*118,5*) et M. R. hexane (101,8) : 98 (*m* 19∽ ; δ 839 ; Λ_{20} : 1,2). — *Ac. prop.* (*140,7*) et camphène (158∽) : 138∽ (*m* 67) ; P. b. (158) : 137,5 (*m* 72 ; δ 870 ; Λ 1,2) ; thymène (165) : 139 (*m* 88∽ ; Λ_{88} : 0,5) ; phellandrène α (171,5∽) : pas az. — *Ac. isobut.* (*154,35*), et xylène *o.* (142,6) : 137∽ ; camphène (158∽) : 148∽ (m 40∽) ; phellandrène α (171,5∽) : 150 (*m* 72∽ ; δ 930 ; Λ_{70} : 0,8). — *Ac. but.* (*163,5*) et xylène *o.* (142,6) : 141∽ (*m* < 10) ; phellandrène α (171,5∽) : 160 (*m* 47∽ ; δ 860 ; Λ_{50} : 0,5) ; terpinylène (175∽) : 160,5 (*m* 40 ; Λ 0,5) ; terpinène (180,5) : 161,5 (*m* 70 ; δ 870 ; Λ 0,4) ; indène (180,5) : 161,5 (*m* 70 ; Λ 0,3) ; terpinolène (185) : 162 (Λ_{80} : 0,3).— *Ac. isoval.* (*176,5*) et di $\bar{A}$ (160,25) : 158,5 (*m* 13 ; Λ 0,5) ; phellandrène α (171,5∽) : 165 (*m* 35∽ ; Λ_{35} : 0,2) ; terpinène (180,5) : 170 (*m* 43∽ ; Λ_{40} : 0,2) ; terpinolène (185) : 171,5∽ (Λ_{55} : 0,2). — *Ac. caproïque* (*204,5*) et terpinolène (185) : azéotropisme douteux (Λ_5 : 0∽).

Liste 18. — *Ac. isobut.* (*154,35*) et ox. M, benzyle (170,5) : pas azéotropisme.

Liste 34. — *Ac. chloracét.* (*186,5*) et mésitylène (164) : 159 (*m* 22∽ ; μ 26∽) ; phellandrène (171,5) : 163,5∽ Hé à temp. ordin. (*m* 20∽ ; Λ_{20} : 0,5, à temp. ordin. ; action chimique sensible à l'ébullition) ; terpinène (180,5) : 170 (*m* 38∽ ; Hé à temp. ordin. ; action chimique sensible à l'ébullition) ; terpinolène (185) : 173∽ (*m* 47∽ ; Hé à temp. ordinaire ; action sensible à l'ébullition).

Liste 39. — Alc. allylique (96,95) et alc. B. 2. (99,6) : pas azéotropisme.

Liste 43. — *Toluidine o.* (*200,7*) et bornéol (211,8) : pas azéotropisme.

Liste 44. — *Di.É. c.* (*102,2*) et alc. B. 2. (99,6) : 96,5 (?). — *Acétylacétone* (*138*∽) et alc. $\bar{A}$ (131,8) : pas az ! — *M. hexylc.* (*173*∽) et alc. octyl. 2. (178,5) : pas az.— *Acétophénone* (*202*) et linalool (199∽) : pas az. (?).

Liste 46. — *Alc. M* (*64,7*) et chl. $\bar{P}$ (36,25) : 33,3 (*m* 4 ; μ 9,5∽ ; Λ 4,5) ; chl. br. éth. *s.* (106,7) : 64,5 (?). — *Alc. É* (*78,3*) et dichlorméthane (41,5) : 41 (*m* 3,5∽ ; μ 9∽) ; chl. $\bar{A}$ (101∽) : 75,5∽ (*m* 45∽ ; μ 65∽). — *Alc. $\bar{P}$* (*82,45*) et bichl. éth. (83,7) : 73,5∽ (Λ_{28} : 2,5∽) ; iodure allyle (102) : 79∽ (*m* 42∽ ; μ 67 ; Λ 3,5).

Liste 47. — *Alc. M* (*64,7*) et br. méth. (98,5) : az. peu net (voisinage limite ; op. en petit !).— *Alc. É* (*78,3*) et br. méth. (98,5) : 73,5 (*m* 35 ; δ 1,86 ; Λ 5). — *Alc. allyl.* (*96,95*) et br. méth. (98,5) : 86,5∽ (*m* 20∽).

Liste 52. — *Nitrométhane* (*101,2*) et alc. B. 2. (99,6) : 90,5 (*m* 45∽ ; Λ_{45} : 10,5).

Liste 56. — *Alc. M* (*64,7*) et carb. M (90,5) : pas az. — *Alc. allyl.* (*96,95*) et prop. M (79,7) : pas az. ; carb. M (90,5) : 88∽ (*m* 22 ; Λ 3,5∽). — *Alc. P* (*97,2*) et prop. M (79,7) : pas az. — *R. hexanol* (*160,65*) et lact. M (144,8) : pas az. — *Menthol* (*212*∽) et succin. M (216,5) : pas azéotropisme (?).

---

(1) Durant l'impression nous avons poursuivi nos recherches expérimentales sur l'az. D'où ces quelques résultats supplémentaires. En général, ils sont un peu moins nets que ceux du corps de l'Ouvrage, car ici nous avons dû, le plus souvent, travailler sur très peu de substance, et même utiliser des produits de récupération ou des queues de distillations. Nous avons crû toutefois pouvoir publier ces données à titre de première approximation.

Λ_x = chute de temp. à la mixtion de *x* % du constituant souligné, avec 100 — *x* de l'autre. Λ ≡ Λ_m.



Liste 58. — *R. hexadiène 1.4.* (85,6) et alc. M (64,7) : 58 (*m* 57,5 ; δ 842; Λ 5,2); alc. É (78,3) : 68,5 (δ 845); alc. $\bar{P}$ (82,45) : 72,3∽ (non dosé). — *P. b.* (158) et alc. $\bar{A}$ (131,8): 131,5∽ (az. pas très certain); R. hexanol (160,65) : 153,5 (*m* 58; δ 915 ; Λ 3). — *Di* $\bar{A}$ (*160,25*) et R. hexanol (160,65) : 154,5 (*m* 55∽; μ 46 ; Λ 3,8); pinacone (171,5∽) : 144∽ (?). — *Thymene* (*165*∽) et R. hexanol (160.65) : 156 (*m* 46 ; Λ_{50} : 0,2). — *Phellandrène* α (*171,5*∽) et alc. $\bar{A}$ (131,8) : pas az.! (Λ_{50} : 3); R. hexanol (160,65) : 158 (*m* 35 ; μ 30∽; δ 915 ; Λ 0,1) ; alc. octyl. 2. (178,7) : 170∽ (Λ_{90} : 0,4∽). — *Terpinène* (*180,5*) et alc. octyl. 2. (178,7) : 175,5∽ (Λ_{50} : 1,2∽); alc. benzyl. (205,5) : 179 (*m* 87 ?; Λ_{90} : 0,8). — *Indene* (*180,5*) et R. hexanol (160,65) : 160,5 (?) (az. douteux). — *Terpinolène* (*185*) et R. hexanol (160,65) : az. douteux; alc. octyl. 2. (178,7) : 176,5∽ (Λ_{50} : 1,5∽); alc. benzyl. (205,5) : 182 (*m*>78; δ 900; Λ_{78} : 1,5). — *Voir Appendice*, § 2.

Liste 60. — *Menthol* (*212*) et éther M. terpinéol (216) : pas azéotropisme.

Liste 89. — *Dichlorhydrine* α (*174,5*) et phellandrène α (171,5∽) : 163 (*m* 43∽; Λ_{40} : 3,5 ?); terpinène (180,5) : 166 (*m* 62∽; δ 1,18; Λ_{60} : 3,2); terpinolène (185) : 168 (*m* 70; δ 1,23; Λ 2,8). — *Dichlorhydrine* β (*183*) et terpinolène (185) : 174∽ (non dosé; Λ_{55} : 4∽).

Liste 101. — *Ald. É* (*20,2*) et bromure M (4,5) : pas azéotropisme !

Liste 109. — *Furfurol* (*161,5*) et isovalérate M (155,8) : pas azéotropisme.

Liste 110. — *Benzald.* (*179,2*) et phellandrène α (171,5∽) : 170 (δ 980; Λ_{15} : 1,8∽); terpinène (180,5) : 172,5 (*m* 55∽ ; δ 970; Λ 2,2); terpinolène (185) : < 176,5 (*m* > 70; Λ_{70} : 1,8).

Liste 129. — *Aniline* (*184,35*) et M. hexylcétone (173∽) : pas azéotropisme.

Liste 131. — *Di.M. Aniline* (*194,05*) et chl. benzylidène (205,15) : action chimique rapide.

Liste 140. — *Aniline* (*184,35*) et phellandrène α (171,5∽) : 167 (*m* 30∽; δ 905; Λ_{30} : 5); terpinène (180,5) : 173,5∽ (*m* 44; μ 54∽; δ 935; Λ 6,8); terpinolène (185) : 176 (*m* 47∽; δ 940; Λ_{50} : 6). — *Di.M. aniline* (*194,05*) et t. (185) : 179∽ (*m* 35∽; δ 890; Λ_{35} 6). — *M. aniline* (*196,1*) et t. (185) : 180 (*m*32∽ ; δ 905∽; Λ_{30} 6∽).

Liste 148. — *Di.É. c.* (*102,2*) et br. éthylidène (110) : pas az. — *M. P. c.* (*102,25*) et chlorbr. éth. *s.* (106,7) : pas az. — *R. hexanone* (*156,7*) et bromb. (156,1) : 155,5 (?) az. pas très certain) — *M. hexylc.* (*173*∽) et bromtoluol *o.* (181,75) : pas az. — *Acétophénone* (*202*) et trichlorb. 1. 3. 5. (208,3) : pas azéotropisme.

Liste 155. — *Merc.* $\bar{A}$ (*120*∽) et allylacétone (129∽) : action chimique. — Voir *Appendice*.

Liste 157. — *Di.É. c.* (*102,2*) et isobut. É (110,1) : pas az. (Λ_{90} : 0∽). — *M. P. c.* (*102,25*) et but. M (102,75) : 102,0 (*m* 52∽ ; μ 56∽ ; δ 867; Λ_{50} : 0,3). — *Acétylacétone* (*138*) et isobut. P (134) : pas az. — *M. hexylcétone* (*173*∽) et cymène (175,3) : pas azéotropisme (?).

Liste 169. — *Acétylacét. : M* (*169,5*∽) et pseudocumol (169) : 165∽ (Λ_{50} : 3,2∽); phellandrène α (171,5∽) : 160∽ ; terpinène (180,5) : < 165 ; — *É* (*180,7*) et phellandrène α (171,5) : 165 (*m* 40∽ ; δ 925∽ ; Λ_{40} : 3); terpinolène (185) : 172 (*m* 55∽ ; δ 950; Λ_{55} : 4∽).

Liste 189. — *Nitrob.* (*210,85*) et bromtoluol *o.* (181,75) : pas az. (net !); trichlorb. 1.3.5 (208,3) : 207∽ (?).

Liste 190. — *Mercaptan P* (*87,5*) et br. P (71,0) : pas azéotropisme.

Liste 192. — *Br. vinyle* (*15,8*) et nitrite É (17,5) : 12∽ (Λ_{12} : 4∽). — *Dichlorméthane* (*41,5*) et form. M (31,9) : 30,8∽ (*m* 20∽; Λ 3). — *Chl. P* (*46,6*) et form. M (31,9) : pas az. (?) (Λ_{5} : 0,7∽). — *Bichl. éth.* (*83,7*) et carb. M (90,5) : pas az. — *Br. méth.* (*98,5*) et isobut. M (92,3) : 92∽ (az. pas très certain).— *J. all.* (*102*) et isobut. É (110,1) : pas az. (?). — *Chlorobr. éth. s.* (*106,7*) et isoval. M (116,3) : pas az.! — *Bromb.* (*156,1*) et isoval. $\bar{B}$ (168,7) : pas az.! (Λ_{95} : 0∽). — *Chlortoluol o.* (*159*∽) et isoval. $\bar{B}$ (168,7) : pas az. (Λ_{95} : 0∽). — *Chl. benzylidene* (*205,1*) et acét. ɣ (195,5) : pas az.! (Λ_{10} : -0,2). — *Trichlorb. 1. 3. 5* (*208,3*) et benz. É (213) : id.

Liste 194. — *Chl.* $\bar{P}$ (*36,25*) et tri.M. éth. (37,15) : 34 (*m* 61 ; Λ 3). — *Br. P* (*71,0*) et R. hexane (80,75) : pas az. (Λ_{95} : 0,3). — *Br. B. 3.* (*73,5*) et b. (80,2) : pas az. — *C Cl⁴* (*76,75*) et R. hexadiène 1. 4. (85,6) : pas az. *J. all.* (*102*) et toluène (110,7) : pas az.! (Λ_{95} : 0,2∽). — *Tetrachloréth.* (*120,8*) et toluène (110,7) : pas az. ! (Λ_{10} : 1∽). — *Bromb.* (*156,1*) et xylène *m* (139) : pas az.! (Λ_{10} : 0∽). — *Chl. benzyle* (*179,35*) et phellandrène α (171,5∽) : 170 (?); terpinène (180,5) : 176∽ ; terpinolène (185) : 177,5∽. — *Bromtoluols : o.* (*181,75*) et indène (182,3) : < 180,5 (défaut d'indène); — *p.* (*185*∽) et terpinolène (185∽) : 183∽ ; *perchloréthane* (*185*) et terpinolène (185∽) : 182,5∽.

Liste 198. — *O. crésol* (*190,8*) et iodtoluol *p.* (213∽) : pas az. — *Crésol p.* (*201,8*) et tribromhydrine (220) : pas azéotropisme.

Liste 219. — *Chloracét. : É* (*143,5*) et oxal. M (163,3) : pas az. — *Chloracét.* $\bar{A}$ (*190,5*) et benz. M (199,55) : pas azéotropisme (?) (Λ_{90} : 0∽).

Liste 221. — *Chloracét. M* (*129,5*) et xylène *m.* (139,0) : pas az. ! (Λ_{50} : 2,5∽). — *Chloracét.* $\bar{A}$ (*190.5*) et carvène (177,8) : pas azéotropisme ! (Λ_{10} : 0,4).

Liste 230. — *Ox. M. chloré* (*59,5*) et form. M (31,9) : pas az. ! — *Épichlorhydrine* α (*116,45*) et isobut. É 110,1) : azéotropisme douteux (Λ_{10} : 0,3).



Liste 231. — *Ox. M. chloré* (*59,5*) et triméthylène (37,15) : pas azéotropisme!

Liste 262. — *C S²* (*46,25*) et propionate M (79,7) : pas azéotropisme (Λ_{95} : 0,7).

Liste 263. — *Thiophene* (*84*) et hexane *n.* (68,95) : pas az.! — ***Merc.*** $\bar{B}$ (*88*) et R. hexadiène 1. 4. (85,6) : action chimique rapide à l'ébull. — *S. É* (*92,3*) et b. (80,2) : pas az.; R. hexane (80.75) : pas az. — ***Phényl-merc.*** (*170*) et phellandrène α (171,5∽) : action chimique sensible déjà à temp. ordin., rapide à l'ébull. — ***Benzylmerc.*** (*194,8*) et terpinolène (185) : action chimique rapide à l'ébullition. *Voir Appendice*, § 3.

Liste 276. — *Form. É* (*54,15*) et isoprène (34,2) : pas az. (Λ_5 : 1,3); pentane *n.* (36,15) : pas az.(?) (Λ_5 : 1,2). — *Isobut. M* (*92,3*) et R. hexane (80,75) : pas az. — *Form.* $\bar{B}$ (*98,3*) et toluène (110,7) : az. douteux. — ***Isoval. M*** (*116,3*) et toluène (110,7) : pas az. — *Oxal. M* (*163,3*) et P. b. (158) : 152∽ (*m* 38∽); thymène (165) : 150∽ (*m* 54∽); phellandrène α (171,5) : 153 (*m* 68∽; Λ 2∽); terpinylène (175∽) : 155∽ (*m* < 80); terpinène (180,5) : 159,5∽ (*m* 88∽ ; Λ_{90} : 2∽); terpinolène (185) : az. douteux. — *Lact. P* (*171,7*) et phellandrène α (171,5∽) : 162,5∽ (*m* 50∽ . δ 930; Λ 2,5). — *But.* $\bar{A}$ (*178,6*) et terpinolène (185) : 177∽ (Λ_{75} : 1∽). — *Malon. M* (*181,5*) et indène (182,3) : 170∽ (fait en petit!); terpinolène (185) : 173∽. — *Lact.* $\bar{B}$ (*182,15*) et terpinène (180,5) : 172,5 (*m* 46∽ ; Λ 2,8); terpinolène (185) : 175 (*m* 55; Λ 2,7). — *Oxal. É* (*185*) et terpinène (180,5) : 172,5∽ (*m* 40∽; δ 930; Λ 3); terpinolène (185) : 173 (*m* 50∽ ; δ 970; Λ_{50} 3.5). — *Succin. M* (*195*) et terpinolène (185) : 178∽ (*m* 28∽; Λ_{25} : 2).

Liste 278. — *Méthylal* (*42,25*) et acét. M (57) : pas az. (Λ_{95} : 0.2). — *Ox.* $\bar{A}$ (*172,7*∽) et oxal. M (163,3) : azéotropisme douteux.

Liste 280. — *SnBr⁴* (*202*∽) et malonate É (198,9) : action chimique!

Liste 284. — Isoprène (34,2) et di. M. allène α α (40.8) : pas az. — Benzène (80,2) et R. hexadiène 1. 4 (85,6); pas az.! — Carvène (177,8) et terpinène (180,5); pas azéotropisme!

Liste 286. — *Acétal* (*104,5*) et toluène (110,7) : 103,7∽ (?). — *Anisol* (*153,85*) et φ. éth. (145,7) : pas az. — *Ox.* $\bar{A}$ (*172,7*) et terpinène (180,5) : pas az. — *Cinéol* (*176,3*) et phellandrène α (171,5∽) : pas az.; terpinène (180,5) : pas azéotropisme.

Liste 287. — *Phénol* (*181,5*) et P. b. (158) : pas az.; phellandrène α (171,5∽) : 165 (*m* < 35); terpinolène (185) : 173 (*m* 62∽.) — *Crésol o.* (*190,8*) et phellandrène α (171,5∽) : 171 (?); terpinolène (185) : 180∽ ; tri.**É**.b.*s.* (216∽) : pas az. — *Crésol p.* (*201,8*) et terpinène (180,5) : 179∽, mais action chim. sensible déjà à froid (cf. *Appendice*); terpinolène (185) : 183 (*m* 15∽), mais action sensible.

Liste 288. — *Sn Br⁴* (*202*∽) et naphtaline (218,1) : pas azéotropisme!

Liste 301. — *Ac. isobutyrique* (*154,35*) et R. hexanone (156,7) : ⩾ 159 (*m* < 38; μ < 40; Λ_{38} : — 2).

Liste 313. — *Crésol o.* (*190,8*) et toluidine *p.* (200,3) : pas azéotropisme.

Liste 316. — *Phénol* (*181,5*) et carvénone : azéotropisme de 2ᵉ espèce; très net.

Liste 323. — *Phénol* (*181,5*) et silicate É (165) : pas az. — *Crésol o.* (*190,8*) et succin. M (195) : 198,8 (*m* 40∽); [*2174*] lact. $\bar{A}$ (202,4) : 204 (*m* 9). — *Crésol p.* (*201,8*) et butyrate $\bar{A}$ (178,5) : pas az.!; lactate $\bar{B}$ (182,15) : pas azéotropisme?

Liste 376. — Alc. É (78,3) [*x*], eau (100) [*68,5*], R. hexadiène 1. 4. (85,6) [*78,15*] : 65,5∽.

Liste 379. — Alc. octyl. 2. (178,7) [*172,5*], lact. $\bar{B}$ (182,15) [*175,5*∽], terpinène (180,5) [*177,3*∽] : pas az. Fixation sensible de l'alcool sur l'hydrocarbure.

Liste 389. — Benzald. (179,2) [*176*∽], chl. benzyle (179,35) [*172,5*], terpinène (180.5) [*177,9*] : pas azéotr.

Liste 397. — Aniline (184,35) [*172,5*∽], oxal. É (185) [*173,3*∽], terpinène (180,5) [*181,5*∽] : action chim.!

Liste 430. — Chl. benzyle (179,35) [*172,5*], lact. B (182,15) [*176*∽], terpinène (180.5) [*178,0*] : az. douteux.

APPENDICE [1]

NOTES SUR LA FIXATION DE PHÉNOLS, D'ALCOOLS ET DE MERCAPTANS A DES HYDROCARBURES OLÉFINIQUES

Synthèse de phénols, d'oxydes et de sulfures.

La tendance qu'ont les acides et l'eau à se fixer sur des substances non-saturées, et en particulier sur des hydrocarbures oléfiniques, est bien connue.

---

[1] **Note-préface à l'Appendice.** — Les opérations relatives au texte entre astérisques dans les §§ 2, 5, 6 (*les autres sont postérieures*) nous occupèrent exclusivement pendant 1908/9, à l'Université de Bruxelles. *Nous ne donnons qu'un exposé fort succinct, mais n'y changeons rien, ce qui fait que ces Notes, fort rudimentaires, ont un caractère déjà assez vieillot* (*notamment en ce qui concerne les mesures optiques*). *Nous nous réservons du reste de revenir encore sur de nombreux points qui auraient besoin d'être précisés. — Intitulé « Sur la fixation de l'alcool méthylique à des substances non saturées »*, ce petit travail, ainsi que nos premiers résultats expérimentaux et théoriques sur l'azéotropisme, devaient être publiés dès 1909. *S'ils ne l'ont pas été, en voici la raison : sous prétexte que ces écrits furent élaborés pendant notre séjour à ladite Université et que, malgré cela, le* second (!) *avait la téméraire et coupable audace d'utiliser ces méprisables et « incompréhensibles » mathématiques...*, M. Wuyts, *qui se dit « chimiste de la vieille École », garda sans mot dire nos deux manuscrits* (*en vue de consulter à son aise la partie expérimentale, dans ses recherches durant ces longues années*) *! Au bout de ce temps, il ne pouvait manquer* (M. Wuyts *devait le savoir*) *qu'une grande partie de nos résultats perdissent considérablement de leur intérêt ou fussent même entièrement retrouvés* (*ce qui eut lieu notamment pour les systèmes 527, 662, 2333, et pour la question de l'isoprène et du cyclohexadiène 1,3*); *d'où des doubles emplois. Or, si économiser la Pensée est le but de la Science, il faut, en édifiant celle-ci, ne point perdre de temps, si peu que ce soit; c'est là un principe à la portée des intelligences moyennes....*

Quelle fut, en 1916, durant notre séjour à l'Université (dont coût 16 fr. 80 !), l'attitude de M. Wuyts? Il nota avec soin, en vue de s'en servir (cela n'a pas encore été fait, que nous sachions), un certain nombre de nos menus résultats, par exemple (pour faire court, nous n'en citons qu'un seul) la fixation de mercaptan sur des hydrocarbures non-saturés. A cause de la fétidité insupportable des sulfures et de la toxicité des sulfhydrates, notre santé, déjà chancelante à la suite du froid atroce du local, reçut encore une atteinte funeste. M. Wuyts ne l'ignorait pas lorsqu'il nous dit [3. X. 16], d'une bonne grâce pénétrante et sans témoin : « Cette propriété est très intéressante et... comme vous avez énormément de matière dans votre sujet physico-chimique, ce n'est pas vous qui publierez la réaction » (*sic*!) : on verra qui, quand je l'aurai examinée ». *Sic vos non vobis!* Que voilà bien l'exercice « très honnête » du libre-examen! — Une autre fois [19. XII. 16], passant du particulier au général, cet original chercheur, nous tint, à nous « avare » [15 VII. 16] (merci !), ce généreux langage : « Si vous trouvez incidemment des réactions, vous feriez bien, comme elles ne vous intéressent guère (!?), de me les signaler; l'étude en sera faite par moi-même ou par un étudiant; la recherche de sujets de dissertations me demande toujours beaucoup de temps » (*sic* !!). — *Risum teneatis?*

Les mathématiciens n'ont jamais suivi cette méthode : ils volent... beaucoup très haut (certains même poussent leur rêve laborieux bien au delà des nues), mais tous (et, nous présumons, aussi les autres vrais savants) n'utilisent que leurs propres ailes. Ah! n'est-ce pas un signe de la misère des temps et des lieux? que, malgré l'étendue illimitée de la Science (où le moindre génie peut si aisément se tailler une besogne indéfinie), il se trouve, qu'à l'Université de la capitale, un professeur de chimie (ignorant, il est vrai, cette science au point de n'avoir pu, après 15 ans d'enseignement, expliquer ce qu'est la stoéchiométrie, ni l'actinochimie, ni autres choses analogues !!) choisisse pour s'inspirer... justement des travaux de ce qu'il qualifie avec dédain, oralement et par écrit, « élève » [1915; 18. VII. 16] ou « élève spécial » [11. I. 17] ! (Il est calomnieux de dire que nous ayons été élève, même « spécial » et en quelque manière que ce soit, après notre doctorat : l'Université n'a-t-elle pas fermé ses portes formellement à tout élève masculin, depuis août 1914?). Mais en vérité c'est faire trop d'honneur à un novice ne passant au laboratoire que pour y trouver le repos d'occupations abstraites!

En publiant nous-même nos recherches, nous ne sommes pas, faut-il le dire? mû par le désir futile et ridicule de revendiquer la paternité de résultats d'ailleurs assez insignifiants. Ils sont signés? C'est uniquement que le devoir nous oblige, les ayant obtenus nous-même, à en assumer la responsabilité scientifique. Qu'est-ce donc que la satisfaction de donner son nom à une découverte, fût-elle même importante? Semblable au soldat, le chercheur n'a pas à lutter pour lui-même, en égoïste, mais bien dans l'intérêt collectif de l'Armée où il combat pour cette belle et grandiose Patrie qu'est la Science, patrie qu'il doit aimer passionnément, pour elle-même, d'un amour absolu et entier.

En terminant, nous remercions le professeur (qui n'a décidément pas le don d'enflammer l'enthousiasme scienti-



Sous l'influence catalytique d'un peu d'acide minéral, l'ac. acetique s'unit aisément et complètement au camphène (1) (ce qui donne l'acétate d'isobornéol). Nous avons constaté qu'avec les R. hexadiènes, la fixation a lieu également; mais elle est lente pour la variété 1.4. Le camphène s'additionne aussi l'ac. nitrique (2).

Les hydrocarbures non-saturés sont aptes aussi à s'additionner des hydrocarbures aromatiques (3).

Nombreux sont les cas de fixation d'eau, prototype des corps hydroxylés, à des doubles soudures. Sur cette propriété est basée notamment la préparation industrielle de l'alcool A. 3. A partir de pinène, on obtient de l'hydrate de terpine ou du terpinéol (4). Le géraniol et le linalool donnent aussi de l'hydrate de terpine. Sous l'influence de H^2SO^4, l'allène fixe de l'eau et fournit l'acétone, le diméthyldiacétylène donne l'hexadione, le camphène engendre (mais indirectement) l'hydrate de camphène (5), etc.

Ces exemples montrent que l'hydratation est facilitée ou rendue possible par la présence d'acide. Le plus souvent l'hydroxyle tend à se porter sur le carbone le moins hydrogéné et ainsi disparaît une double soudure. Il arrive toutefois qu'il y ait dislocation d'un anneau, comme c'est le cas pour la transformation (6) du triméthylène en acide propylsulfonique et alcool propylique.

En présence d'acide, les phénols et les alcools se fixent aisément sur la plupart des hydrocarbures non-saturés. Les mercaptans le font sans catalyseur.

Les différents auteurs qui ont traité la question se sont servis, comme catalyseur, presque toujours d'ac. sulfurique, soit seul, soit mélangé à de l'ac. acétique glacial. Lorsque l'hydroc. non-saturé est peu stable, ce qui est presque toujours le cas, l'acide ne le laisse pas intact; il y a des cas même où la polymérisation ou une autre altération se fait a tel point qu'il devient à peu près impossible d'étudier sérieusement la fixation. Il est donc nécessaire d'employer un acide plus faible et en très petite quantité. Dès 1909, nous reconnûmes que, dans presque tous les cas, les acides sulfoniques (7), et en particulier l'ac. camphre-sulfo-

---

tique) d'avoir consenti, lui qui faisait chauffer continûment son local, même pendant des mois d'absence [X. 1916–II. 17], à nous laisser faire ou donner, en plein hiver, un peu de feu... une fois par semaine! Enfin et surtout, soucieux des intérêts du lecteur, nous devons regretter vivement que cet Ouvrage ait subi un très grave préjudice du fait que, durant 1916, notre travail (qui « exigerait plus qu'une vie entière pour être mené à bien » [20. V. 16]) a été entravé, non pas seulement par des obstacles matériels, mais aussi, et continuellement, par mille vexations, encore plus néfastes peut-être. Serait il vraiment possible qu'elles fussent toutes inconscientes? Pour abréger, nous n'en citerons qu'une seule et non la plus piquante : c'était de ne pas vouloir que le jeune garçon de laboratoire nous aidât au nettoyage des appareils, ce qui (tendre sollicitude, délicate attention!) eût détourné un moment ce monsieur de ses lectures, bavardages et bâillements! Que de tracasseries aussi p ur le prêt d'Ouvrages! — Pourquoi ces chicanes? Serait-ce parce que nous avions notamment assuré, pendant l'absence de M. Wuyts, la régulation d'une de ses opérations [VII-VIII. 1916], longue mais simple, dont il n'était pas parvenu à établir le régime?

Nous aurions préféré passer l'éponge sur toutes ces mesquineries dignes de philistins; du reste, nous nous faisons un devoir de pardonner très volontiers. Mais il n'était pas inutile, croyons-nous, que le lecteur eût une idée (d'ailleurs encore fort incomplète!) des vicissitudes et tribulations peu ordinaires que nous dûmes subir dans l'élaboration de cet Ouvrage. En temps de guerre, la vérité ne perd pas ses droits, ni la psychologie son intérêt, au contraire! Un très fin psychologue, prince des mathématiciens, avait bien raison lorsqu'il écrivit que *ce qui, avant tout, permet de juger les savants arrivés, c'est la façon dont ils accueillent les jeunes.*

N. B. — Au moment du tirage, M. Wuyts change d'attitude. Nous lui en savons gré. Oralement et par écrit, il retire la qualification d'élève, « détail insignifiant » (!). — Sa réponse se réduit d'ailleurs à peu près à ces mots textuels : « ... la considération que j'ai toujours eue pour votre amour de la recherche scientifique et les qualités que vous savez y déployer, particulièrement au moment où vous allez publier un beau travail. Mais que voulez-vous que je réponde... ? ». — Nous répétons que l'Ouvrage n'a pas, tant s'en faut!, la valeur scientifique qu'il eût dû et *pu* avoir.

(1) Bertram (Julius) et Walbaum (Heinrich Wilhelm) signalent cette propriété à l'occasion d'une étude comparative [*J. prakt. Ch.* (2) 49 [*157* de la Coll.] (1894), fasc. I (du 4. I. 94), p. 1/15 (d. Leipzig, XI. 93). *Ueber Isoborneol*] sur le bornéol et l'isobornéol. Ces auteurs utilisent H^2SO^4 à 50 %.

(2) Bouveault, *Bull. Soc. ch. Fr.* (3) 23 (1900), p. 537. — Certaines aldéhydes, notamment l'aldéhyde formique, se fixent aisément sur des hydroc. non-saturés. Cf. Ladenburg, *Ber.* 31 (1890), p. 289; Kriewitz, *Ber.* 32 (1899), p. 57; Genvresse, *C. R.* 138 (1904), p. 1228.

(3) Cette aptitude fut signalée par G. Kraemer et A. Spilker [*Ber.* 23 (1890), p. 3169/74 (d. X. 1890; r. 30. X)], qui ont fixé le toluol, le *m.* xylène et le pseudocumol sur le styrol, et par ces auteurs aidés de P. Eberhardt [*Ber.* 23, p. 3269/76 (d. XI. 90; r. 15. XI)] qui unissent au styrol les 3 xylènes, le toluol, etc.

(4) En présence d'acide camphre-sulfonique, le pinène fixe de l'eau pour donner le terpinéol.

(5) O. Aschan, *Ber.* 41 (1908), p. 1092 [d. 23. III]. Cet hydrate de camphène (E 205, F 142) est un alcool distinct du bornéol et de l'isobornéol.

(6) Berthelot, *C. R.* 118 (1894).

(7) F. Krafft [*Ber.* 26 (1893), p. 2828/33. *Ueber ein Verfahren zur Darstellung des Aethyläthers und seiner Homologen vermittelst aromatischer Sulfosäuren*] avait montré qu'à une temp. > 100°, les ac. sulfoniques peuvent, tout aussi bien que l'ac. sulfurique, catalyser certaine opération (à savoir l'action des anhydrides sur les alcools et sur les phénols). La Badische Fabrik signala plus tard l'action catalytique des ac. organosulfoniques dans certain traitement (breveté) de la cellulose.



nique ([8]), conviennent très bien. C'est donc cette dernière substance que nous avons employée le plus souvent (et nous sous-entendons son utilisation), mais c'est quelquefois l'ac. *p*. toluène-sulfonique que nous avons pris comme catalyseur; quant à l'acide sulfurique, ce n'est que dans quelques cas exceptionnels que nous y avons eu recours. Pour fixer les mercaptans, nous n'avons que rarement employé de catalyseur.

L'objet des paragraphes qui suivent est de décrire les phénomènes de fixation (†) des trois familles de substances susdites (O) et de trouver les conditions dans lesquelles ils ont lieu. L'intérêt de ces réactions est manifeste : on en déduit, en effet, une *importante méthode de préparation de phénols, d'oxydes et de sulfures.*

Nous croyons avoir apporté une contribution non négligeable à cette étude, surtout en ce qui concerne les alcools, pour lesquels on n'avait encore fait que peu de chose (*). Mais si nous avons posé quelques jalons, il reste encore beaucoup à faire.

§ 1. — Fixation de phénols.

W. Koenigs a réalisé, le premier ([1]), la fixation de phénols sur des hydrocarbures non-saturés [cf. liste **287**]. *On obtient des phénols alkylés dans le noyau*, comme l'indique le schéma

$$\text{H} \longrightarrow \;\; |\!=\!=\!=| \;\; \longleftarrow \text{C}^6\,\text{H}^4\,.\,\text{OH}\ ,$$

et non des éthers phénylalkyliques ([2]).

Dans ses différents travaux, cet auteur se sert toujours, comme dissolvant et catalyseur, d'une grande quantité d'acide acétique dissous dans une proportion variable d'acide sulfurique. Ce mélange agit à temp. ordinaire. Il est probable qu'il se forme d'abord, par addition de $H^2\,SO^4$, un éther sulfonique de l'alcool correspondant ([3]). Nous avons reconnu que ce catalyseur a le grave inconvénient de ne pas laisser l'hydro-

---

([8]) Cet acide $C^{10}\,H^{15}\,SO^3\,H$ (qui est plus faible que les ac. toluène- ou benzène-sulfoniques) a été découvert par A. Reychler, qui en donne la préparation dans une étude [*Bull. Soc. chim. Fr.* (3) 19 (1898), art. 28, p. 120/8, partic. p. 121/3] sur les dérivés sulfonés du camphre. Cet auteur [*Bull. Soc. ch. Belg.* **21** (1907), f. 12, p. 428/34 (r. 26. X)] a employé cet acide comme catalyseur dans la préparation de divers éthers sels du géraniol et d'alcools analogues. Mais ce n'est pas cet acide que R. utilisa pour fixer des alcools sur des hydrocarbures non-saturés (cf. § 2).

Voici comment nous avons préparé l'ac. camphre-sulfonique qui a servi à toutes nos opérations. A 204 gr. d'anhydride acétique (distillant entre 0°,5) on incorpore goutte à goutte 98 gr. $H^2\,SO^4$, en ayant soin de maintenir la masse à —10°. On ajoute alors, par petits fragments, 152 gr. de camphre des laurinées, on agite et l'on bouche. Au bout de 5 jours, on essore les cristaux formés. Ce produit brut, grisâtre, est purifié par recristallisation dans un mélange de benzène (250 cc) et d'alcool éthylique à 98 °/o (50 cc). Par refroidissement, de belles aiguilles se déposent. On les essore, les sèche dans le vide jusqu'à constance absolue de poids, ce qui exige 1 h. 1/2. L'eau de baryte ne décèle plus la moindre trace de $H^2\,SO^4$. Le produit (69 gr. 5) est blanc comme neige. Les eaux-mères en contiennent encore, qui continue à cristalliser pendant 2 semaines. Suivant Reychler, le rendement ne dépasse pas 50 °/o ; nous croyons que ce chiffre est trop bas, si l'on opère très soigneusement.

(†) Ce sujet se rattache quelque peu à la question de l'azéotropisme de seconde espèce, où il y a souvent sinon toujours addition (plus ou moins labile) des constituants du système.

(O) L'ouvrage de v. Rechenberg [*475a*, p. 627/732] donne, avec de nombreux renseignements bibliographiques, une Table de produits d'addition très longue, mais elle n'indique aucun cas de fixation de phénols, d'alcools, ni de mercaptans à des hydrocarbures non-saturés.

(*) Voici les numéros d'ordre qu'ont dans les Tables des mélanges (constituant la Seconde partie de ce volume), les principaux systèmes réactifs : 99 ? ; **219**, 25/6, 29, 31 ; **541**, **44**, 52/3, 64, 67, 70, 83, 90 ; **603**, 5, 9/**12**, **14**, **16**, 23 ; **803**, 15, 47/9, 55/7, 87 ; **900**, 27, 31/2, 36, 38/43, 46, 50/2, 54/7 ; **1149**, 51/2, 54, 60 ; **1215**, 17/9 ; **1366**, 68/9, 82, 95 ; **1487** ; **1518**, 28, 33/4, 43/**4**, 46, 50/**1**, 55 ; **1600**/2, 29, 34, 51, 53/4, 65/7, **72**/**3**, 75/7 ; **1717**, 26 ; **1817** ?, 74, 80/1 ; **1958**, 61 ?/2, 65, 68/9, 72, 79, 95 ; **2010**, 13/4, 21/2, 25, 28, 40, 43, 46, 58/9, 61 ; **2107**/8, 35/7, 53, 59a, 61a, 63, 65, 67a, 72, 76/7, 80, 82, 86/9, 92, 96 ?/7 ; **2366**, 68/9, 85 ; **2425**, 35. — Bon nombre de ces systèmes intéressent les paragraphes qui suivent.

([1]) K. (Wilhelm). — *Ber.* 23 (1890), III, p. 3144/6, f. 15 [du 10. XI ; R. 29. X]. *Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.* — *N. B.* Bernhart (Karl) a assisté l'auteur.

([2]) Les alcools et les mercaptans (ainsi que les thiophénols) [§ 2, 3] se comportent tout autrement que les phénols.

([3]) K. est conduit à cette hypothèse par des travaux où Baeyer [*Ber.* **6**, p. 224, p. 963 ; **15**, p. 1066] opère la condensation d'alcools avec des substances aromatiques. La présomption de Koenigs est-elle justifiée ?



carbure intact : il y a souvent polymérisation (4). Comme nous l'avons dit plus haut, il vaut mieux employer, quand c'est possible, un acide sulfonique, dont une très faible quantité suffit dans beaucoup de cas. Pour la fixation du phénol et des crésols, nous avons utilisé l'acide camphre-sulfonique ; pour des phénols plus difficilement fusibles, notamment pour les phénols polyvalents, de l'acide acétique contenant 2 à 5 °/₀ d'acide toluène-sulfonique (5).

Le radical hydrocarboné se présente de préférence en position *para* relativement à l'hydroxyle. Toutefois, cette règle, découverte par KOENIGS (8), n'est pas sans comporter d'exceptions.

Traitons d'abord de la fixation de phénols monovalents à des hydrocarbures à une seule double soudure et commençons par le *phénol ordinaire*. Comme l'indique KOENIGS (1), le tri M. éth. se l'additionnant, donne, avec un rendement médiocre, le « *p*. Ā. phénol » (6), substance connue (F 93) :

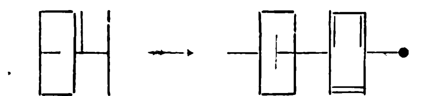
$$HO. C^6 H^4. H \longleftrightarrow C^5 H^{10}.$$

H. WUYTS (7) réalise cette fixation à l'aide d'ac. *p*. toluène-sulfonique (9), en tubes scellés. D'où le *p*. A. 3. phénol. Avec l'isopropyléth. (E 21,3), nous avons obtenu de même, avec un rendement de 30 °/₀, un *p*. A. 2. phénol (F 90).

Le styrolène donne (10), avec un bon rendement, le *p*. phénolbenzoléthane (autrement dit le *p*. oxydiphényléthane) C^6H^4, substance cristalline (F 57,5), non distillable sous 760 et que la vapeur d'eau n'entraîne pas. Ce produit est soluble dans l'alcali. La réaction marche également très bien avec l'ac. toluène-sulfonique (L.).

Nous avons constaté qu'en présence d'acide camphre-sulfonique, le cyclohexène fixe le phénol plus lentement que le tri M. éth. Mais le produit obtenu, qui est le cyclohexane-phénol (probablement *para*) $C^{12} H^{16} O$, se purifie assez aisément par cristallisation (F 80∞).

Avec le menthène (F – 70∞ ; E 169,5/71) (11), la réaction est plus rapide ; mais la substance ($C^{16}H^{12}O$) :



cristallise difficilement et ne peut être distillée que sous pression très réduite. Elle n'a pas été signalée.

Le pinène s'additionne aisément le phénol. A l'ébullition, la fixation n'est pas très sensible sans catalyseur (11). Nous avons constaté qu'en présence d'une trace d'acide *p*. toluène – ou même camphre-sulfonique, la réaction est énergique au point que la temp. s'élève spontanément jusqu'à près de l'ébullition. Si l'on part de pinène 155,5-156°, on obtient aisément une substance assez (11a) pure en employant un de ces catalyseurs ; tandis que l'acide acétique-sulfurique, trop énergique, polymérise le pinène. C'est surtout pour cette raison que KOENIGS, qui découvre la réaction, ne parvient pas à obtenir un produit net.

Le pinène β (11) et aussi le camphène (11) se comportent comme le pinène α et donnent naissance à des produits semblables, qui n'ont pu être amenés à cristalliser et se décomposent à l'ébullition sous la pression ordinaire.

---

(4) K. et Carl MAI [*Ber*. 25 (1892) II, art. 392, p. 2649/58 (R. 10. VIII)] [*U. C. u. K. m. Ph.*], eux-mêmes, signalent, dans le cas de la fixation de phénols polyvalents (*voir* plus bas) sur le tri M. éth., que l'hydrocarbure est polymérisé en partie.

(5) En vue de ne pas trop allonger nous ne donnons ici que des renseignements extrêmement succincts. Ailleurs, nous exposerons la question d'une manière détaillée. Du reste, nous devons encore préciser expérimentalement certains points peu nets.

(6) Comme tri M. éth., K. se sert, ici comme plus tard, d' « isoamylène » (amylène E 36/44°), préparé à partir d'alcool Ā commercial et composé en majeure partie de triméthyléthylène.

(7) *B. Soc. ch. Belg*. 26 (1912), fasc. mai, p. 304/9, partic. p. 308/9 (R. 22. V).

(8) KOENIGS et R. W. CARL. — *Ber*. 24 (1891) III, fasc. nov., art. 620, p. 3889/900 [R. 30. XI]. *Ueber Condensationen von Isoamylen und von Styrol mit Phenolen.*

(9) Dès 1909 (cf. § 2), nous avions obtenu des réactions remarquables par l'emploi d'une trace d'acide camphre-sulfonique.

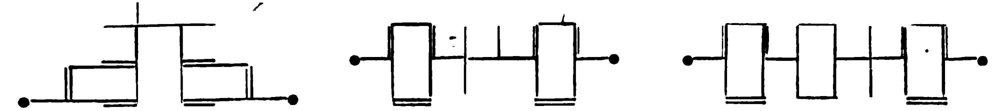
(10) *Ber*. 23 (voir note 1) ; *Ber*. 24 (voir note 9), p. 3894.

(11) C'est incidemment, en étudiant l'azéotropisme, que nous découvrîmes la réaction.

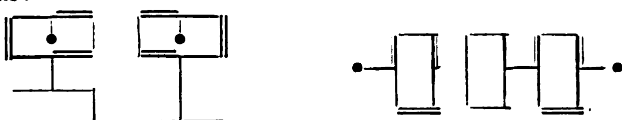
(11a) Toutefois, le produit est sirupeux à temp. ordinaire et n'a pu être purifié par cristallisation, même par un grand froid.

Koenigs [12] observe que la dihydronaphtaline donne [12a] aisément (en un jour, temp. ordinaire) le tétrahydronaphtylphénol $C^{10} H^{11}. C^6 H^4$. OH (F 129,5∽). Le rendement atteint 70 °/o [13].

Si l'hydroc. non-saturé contient deux doubles soudures actives, il peut fixer deux molécules de phénol. C'est ce que nous avons constaté [5] sur l'isoprène, le di M. allène α α et le carvène [11]. En présence d'ac. sulfonique, ces trois substances fixent l'oxybenzol avec grande énergie, ce qui donnerait respectivement les biphénols suivants (non encore signalés) :

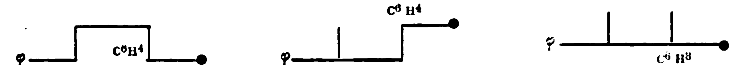


Toutefois, l'opération n'a été réalisée qu'avec très peu de substances pour le premier (F 50∽) et surtout pour le second de ces produits, qui n'ont guère pu être purifiés ni identifiés. Le biphénol formé par le carvène a l'aspect d'une belle résine jaune d'or, se ramollissant par l'action de la chaleur. Le terpinène [11] fixe le phénol moins avidement que le carvène, mais l'action est encore rapide. Pour le diallyle, le dihydrob. 1. 3. et même pour le dihydrobenzol 1. 4., la fixation est encore bien plus lente, à cause, probablement, de la symétrie de ces substances. Toutefois, pour la première et la troisième, nous avons pu obtenir les diphénols suivants :



qui sont cristallins. Tous ces biphénols ne peuvent être distillés que sous une pression très réduite. Ils n'ont pas encore été obtenus (d'après le *Richter*).

Passons aux *crésols*. Koenigs et R. W. Carl étudient la fixation du styrolène [9] à chacun de ces trois phénols. Les transformations chimiques des produits obtenus permettent de décider que, des trois structures

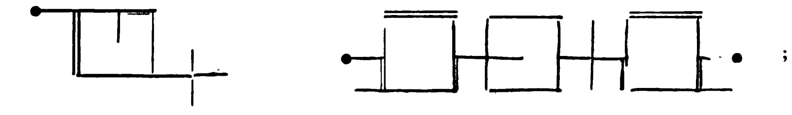


c'est la dernière qui est réalisée ; la réaction, donnant du crésolbenzoléthane, est donc la suivante :

φ ⇄ $C^6 H^3$ M H ,

le radical M du crésol ne jouant aucun rôle. Par les crésols *o.* et *m.*, les auteurs cités obtiennent respectivement les crésolbenzoléthanes *o.* [*l. c.*, p. 3895/6] et *m.* [p. 3898/9]. Le premier n'a pu cristalliser, le second [13a] fond à 124°. Le *p.* crésol n'a pas donné de résultat net.

Nous avons constaté [5] qu'avec le tri M. éth., le cyclohexène, le dihydrobenzol 1. 3., les pinènes α et β [11], le carvène [11], le terpinène [11], l'orthocrésol se comporte comme le phénol ; de même le paracrésol avec l'isoprène, le cyclohexène, le pinène α et le carvène [11]. Toutes ces réactions sont énergiques dans la même mesure que dans le cas du phénol ; toutefois avec le *p.* crésol il y a un peu plus de lenteur, le rendement est moins bon, les produits se purifient plus difficilement et n'ont pu être bien identifiés. Fixant l'*o.* crésol, le tri M. éth. et le carvène nous ont donné, avec un rendement de 60 °/o ∽, les produits suivants (non encore signalés) :



---

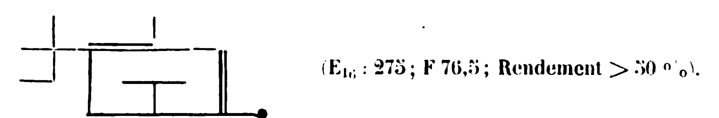
(12) *Ber.* 24 (1891) I, fasc. janvier, art. 31, p. 179 81 [R. 14. I]. *Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen. II.* — K. Bernhart a encore assisté l'auteur pour la partie expérimentale.

(12a) L'auteur part de : 14 gr. de dihydronaphtaline, 28 de phénol, 40 cc. H^2SO^4, 40 cc. ac. acétique. Mixtion à froid.

(13) Baeyer et Bamberger avaient constaté que la fixation de brome ou d'acide bromhydrique donne lieu à des dérivés benzoliques hydrogénés dans le noyau (cas aussi de la plupart des terpènes), conformément à ce qui a lieu pour les substances oléfiniques. D'après Koenigs, la même propriété existe pour la fixation des phénols.

le premier, bien cristallisé, fond vers 100°; le second, jaune foncé, a l'aspect d'une résine et se ramollit par l'action de la chaleur.

Le *thymol* se fixant sur l'isoamylène donne, d'après KOENIGS et CARL [(9), p. 3892/4], l'« $\bar{A}$. thymol » :


(E_{16} : 275; F 76,5; Rendement > 50 °/o).

Nous avons vérifié cette réaction en utilisant du triméthyléthylène pur. On obtient, avec un rendement de 75 °/o, le 3. A. thymol (F 77).

La fixation est aisée aussi avec (5) le styrolène, le camphène, surtout avec le carvène mais un peu moins avec le terpinène. Ces produits ne cristallisent pas, sauf le premier (F 50).

Le styrolène s'additionne aussi chacun des deux *naphtols*. La variété β donne [(9), p. 3899/900] le β naphtolbenzoléthane, bien cristallisé (13a) :

$$\varphi — \!\!|\!\!—|^{\beta}\; C^{10}H^{6} \;.$$

Le naphtol α n'a pas donné de résultat bien net, le produit n'ayant pu cristalliser [p. 3899].

Nous avons constaté (5) que le β naphtol se fixe lentement sur le triM.éth. et sur le dihydrobenzol 1. 3., mais d'une manière plus aisée sur le pinène α, sur le camphène, sur le terpinène, sur le carvène et surtout sur l'isoprène. Tous les produits obtenus se décomposent à l'ébullition. Ils n'ont pas encore été signalés.

KOENIGS et C. MAI (4) montrent que les *phénols bivalents se fixent à deux molécules d'hydrocarbure oléfinique*. Par exemple, pour le tri M. éth. (14), la réaction, dont la rapidité croît dans l'ordre *o*, *m*, *p*, a lieu comme suit (15) :

$$\bullet\!\!> C^{6}H^{4} <\!\!{}^{H \;\longrightarrow\; C^{5}H^{10}}_{H \;\longrightarrow\; C^{5}H^{10}} \;=\; \bullet\!\!> C^{6}H^{4} <\!\!{}^{C^{5}H^{11}}_{C^{5}H^{11}} \;.$$

Il en est de même pour le *pyrogallol* (phénol trivalent), qui donne, mais bien plus lentement (en 6 jours), le di. $\bar{A}$. pyrogallol (F 90) :

$$\begin{matrix} 1\bullet \\ 2\bullet\!— \\ 3\bullet \end{matrix}\!\!\Big| C^{6}H <\!\!{}^{C^{5}H^{11}}_{C^{5}H^{11}} \;,$$

substance soluble dans l'alcali (16).

Deux molécules (5) de styrolène fixent rapidement une mol. d'hydroquinone. Il en est de même pour le camphène, le cyclohexène et le pinène. Les produits obtenus n'ont pas encore été signalés.

Une molécule d'hydrocarbure dioléfinique fixerait une mol. d'un phénol, soit bivalent, soit trivalent. C'est

---

(13a) KOENIGS et CARL en obtiennent 32,5 gr. en partant de 50 gr. de styrol.

(14) Les auteurs opérèrent d'abord sur l' « isoamylène » commercial, puis vérifièrent qu'en utilisant du triméthyléthylène pur on arrive aux mêmes substances.

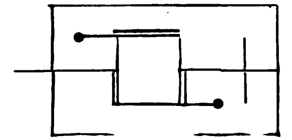
(15) Les produits obtenus avec l'hydroquinone et la pyrocatéchine (F 60) ne se dissolvant guère dans l'alcali (contrairement à ce qui a lieu pour la substance F 89 que donne la résorcine), on pourrait présumer la formation de di $\bar{A}$. éthers $C^{6}H^{4} <\!\!{}^{O.\,C^{5}H^{11}}_{O.\,C^{5}H^{11}}$; mais la présence de deux hydroxyles est prouvée pour le cas de l'hydroquinone, qui donne bien la di. $\bar{A}$. hydroquinone.

(16) C'est pour l'hydroquinone que KOENIGS et MAI [p. 2650/1] emploient le plus de produits :

25 gr. h., 250 gr. ac. acét., 50 cc. $H^{2}SO^{4}$ pur, en mél. réfrig.; 50 gr. tri M. éth.;

et c'est pour ce phénol qu'ils obtiennent les résultats les plus nets, grâce à sa grande facilité de fixation. L'hydrocarbure est lentement introduit dans le mélange. Au bout de 1/2 heure, il se forme déjà deux couches; après quelques heures, on obtient 32 gr. de « di. $\bar{A}$. hydroquinone » cristallisée (F 185). Pour la résorcine [p. 2653/4], il faut 1 jour (à temp. ordinaire); pour la pyrocatéchine [p. 2654/5], avec les mêmes proportions relatives de substances, il faut cinq jours de contact. De même avec le pyrogallol [*l. c.*, p. 2656].

ce que nous croyons avoir observé sur le carvène, pour l'*hydroquinone* et le *pyrogallol*; l'hydroquinone donnerait une substance résineuse dont la structure serait celle-ci (?) :



Le terpinène, le terpinolène et le terpinylène agissent aussi sur l'hydroquinone, mais nous n'avons fait, pour ces hydrocarbures, que des essais très sommaires, sans étudier, ni même isoler nettement les produits de fixation.

§ 2. — Fixation d'alcools.

Historique. — Avant le présent travail, l'addition d'alcools (cf. liste n° **58**, p. 98) à des doubles soudures n'avait été constatée que dans quelques cas.

La première fixation fut réalisée par SEMMLER, à l'occasion de son intéressante étude sur la constitution chimique du camphène (1). Il signala qu'en présence d'un peu d'acide sulfurique concentré (2), le **camphène** s'additionne quantitativement l'alcool É, ce qui donne l'éther É-isobornylique $C^{10} H^{17}.O.C^2 H^5$, dont E 200°∞. Cette substance (3) peut être distillée sur le sodium (4).

Dans un travail sur la structure du même hydroc., HESSE (5) signale incidemment (p. 1137/8, p. 1143) que l'action de l'alc. M, en présence de $H^2 SO^4$, sur le camphène est aisée (6). HESSE donne même à ce traitement l'importance d'un procédé analytique.

REYCHLER (7), opérant en tube scellé, réalisa la fixation d'alcool M au camphène, en se servant de CH^3I (8). En réalité, c'est encore un acide qui catalyse la réaction : l'acide iodhydrique. A l'ouverture du tube, il se dégage beaucoup de CH^3. O. CH^3, résultant d'une action secondaire qui éthérifie une partie de l'alcool (9). Après fractionnement, le produit bout à 191/3° et :

δ_4^{16} : 9235 ; n_D^{16} : 1,46643 ; P. R. M. 50,42 (calculé 50,21); pouvoir rotatoire nul.

(1) SEMMLER (Friedrich Wilhelm). — *Ber.* 33 (1900) III, art. 567, p. 3420/32 (d. XI). *Zur Camphenfrage.* Partic. p. 3429/30.

(2) Alcool absolu, 50 gr.; $H^2 SO^4$ conc., 7 gr. Ébullition pendant quelques heures.

(3) Identique à celle obtenue par Bertram et Walbaum [cf. p. 270, note 1].

(4) Les essais faits par SEMMLER sur d'autres « pseudoterpènes », notamment sur le pinène β (« nopinène ») et sur le sabinène, n'ont donné que des résultats peu nets, les rendements étant faibles; le limonène s'est polymérisé presque complètement, à cause de l'action trop énergique du catalyseur employé. Nous verrons qu'en en utilisant un plus faible, on obtient une fixation d'une extrême netteté.

(5) HESSE (Albert Friedrich). — *Ber.* 33 (1906), art. 165, f. 5, p. 1127/55 (d. Berlin, II; r. 26. II-12. III). *Ueber Pinen-chlorhydrat und Camphen-chlorhydrat.* — [Avec l'aide de Hans VOLLAND et Adolf KEMPE.]

(6) Au bout de 1/2 heure d'action en présence de 5 °/o de $H^2 SO^4$, le rendement en oxyde M-isoborn. atteint 42 °/o. L'action est bien plus rapide, dit HESSE, qu'avec l'isobornéol. L'alc. M ou É agissant sur cette substance donne, non pas le camphène, comme on pourrait s'y attendre, mais [B. et W., p. 8] les éthers M et É de l'isobornéol (le bornéol ne donne rien). Ce n'est pas vraiment une méthylation du groupe hydroxyle qui a lieu, mais bien la fixation de l'alcool au camphène formé. Le linalool et le géraniol se comportent de même. Les auteurs donnent les constantes :

éther M. isobornylique : E 192/3 ; E_{15} : 77 ; δ^{15} : 9265.
éther É. isobornylique : E 203/4 ; δ^{15} : 907.

(7) REYCHLER (Albert). — *Bull. Soc. ch. Belg.* (Gand) 21 (1907), f. février, p. 71/4 (r. 17. I). *De la fixation d'alcool méthylique sur le camphène et sur triméthyléthylène.*

(8) Pour une moléc. d'hydroc., R. prend 4 mol. $CH^3 OH$ et 2/3 mol. $CH^3 I$. Il chauffe pendant 5 h. à 130/40°.

(9) On aurait, en effet, d'après l'auteur,

$$\begin{matrix} CH^3.\ O \\ CH^3. \end{matrix} \boxed{\begin{matrix} H \\ I \end{matrix} + C^{10} H^{16}} \quad , \quad C^{10} H^{17} \boxed{I + H} O.\ CH^3.$$

Mais REYCHLER dit qu'il est difficile de préciser la nature de la réaction, la structure du camphène n'étant pas suffisamment connue.



REYCHLER [*l. c.*] obtient aussi, avec un rendement de 50 °/°, l'oxyde M-A.3. (produit nouveau), en fixant l'alcool M sur le tri M. éth. à l'aide de $H^2 SO^4$ (1).

Enfin, il est connu que par l'éthylate sodique, l'allène donne l'éther isopropénylique :

Ces résultats étant exposés, arrivons à nos propres recherches (2).

On connaît la règle de Markovnikov, relative à la fixation des hydracides sur les hydrocarbures non-saturés : l'halogène se fixe toujours sur le carbone le moins chargé d'hydrogène. Nous avons pu constater une loi analogue pour la fixation des alcools : *l'hydroxyle se porte de préférence sur le carbone le moins hydrogéné.* D'où la grande importance du nombre des carbones quaternaires, qui nous servira d'élément de classification.

a) *Hydrocarbures à une double soudure* (3). — Pas de carbone quaternaire.

Cyclohexène. — A cause de l'absence de carbone quaternaire (écrivons C_4) et de la symétrie, cet hydrocarbure (4) est peu réactif : il a été impossible d'y fixer un alcool.

Dès 1909 (février), nous avons constaté qu'on ne peut additionner l'alcool M (5), ni en vase ouvert (24 h. d'ébullition), ni en tube scellé (12 h. à 120/30°). Même insuccès pour les alcools É et $\bar{B}$. Avec l'alc. octyl. 2., et avec le bornéol, le résultat serait encore négatif après 6 h. d'ébull. sous la pression ordinaire : le cyclohexène est polymérisé en partie, mais il ne semble pas qu'il y ait fixation (6).

Même avec $H^2 SO^4$ (3 °/°) agissant en tube scellé (8 h. à 100°), l'alcool M ne se porte pas sur le tétra-

---

(1) Proportions : 190 gr. alc., 24 de $H^2 SO^4$, 96 de tri. M. éth. (Kahlbaum). — 4 heures à 95°. Le produit, précipité par l'eau, lavé, séché sur Ca Cl^2, est rectifié (54 gr.; E 86°). Il ne se forme guère de $(CH^3)^2$. O, la temp, étant trop basse. On aurait :

CH^3. O. | H + HO | OH. SO^2 ; $C^5 H^{10}$ + CH^3. O. SO^2. OH ; $C^5 H^{11}$ O. | SO^2. O. | CH^3 + | CH^3. OH |

(2) *Voici quelques détails opératoires généraux. Pour les alcools très volatils, notamment pour l'alcool M (1909) et pour les mercaptans (1915/7), l'appareil employé pour opérer la fixation consiste :

ou bien en tubes scellés, chauffés dans un bain d'air, à une temp. et pendant un nombre d'heures dépendant de la nature des substances en contact ;

ou bien en un ballon muni d'un bon réfrigérant à reflux. Le chauffage se fait par l'intermédiaire d'un bain de sable; des morceaux d'assiette poreuse empêchent la surchauffe et maintiennent une douce ébullition, pouvant être abandonnée la nuit. Le ballon est bouché hermétiquement à la partie supérieure; la tubulure latérale est prolongée par le réfrigérant ascendant, de grande longueur, lequel est relié par un tube vertical à un flacon de taille suffisante pour contenir éventuellement tout le liquide du ballon. A ce récipient fait suite un dispositif à mercure évitant les oxydations par entrée d'air. Enfin, au tube vertical est adapté un tube T permettant l'arrivée d'un très lent courant d'hydrogène (1 bulle en 20 secondes ∽).

En moyenne, nous prenons 50 d'hydrocarbure (ou plus généralement de substance non-saturée sur laquelle il faut opérer la fixation) pour 150 d'alcool (en grand excès) et pour 1 d'acide camphre-sulfonique. Pour les mercaptans (dont la fixation est en général aisée) et pour les alcools peu abordables, tels que : $\bar{P}$, B. 3., octyl. 2., cyclohexanol, glycol, nous avons opéré en petit, avec un léger excès.

L'ébullition en vase ouvert est maintenue pendant 24 heures environ (parfois moins, d'autrefois davantage). En vase clos, nous avons rarement dépassé 12 heures.

Le traitement consiste alors à éliminer le plus possible de produit non fixé (cela se fait par distillation lorsque ce corps est suffisamment volatil), à neutraliser par de la soude diluée, à séparer la couche aqueuse, à laver, à sécher sur Ca Cl^2, puis à fractionner. Dans le cas de produit d'addition très volatil, ce traitement serait superflu, aucune action secondaire du catalyseur n'étant à craindre, et il suffit alors de fractionner directement, en inclinant le réfrigérant en sens inverse.*

(3) On fait abstraction des doubles liaisons du noyau benzénique : on sait qu'elles sont inopérantes.

(4) Nos essais ont porté sur 162 gr. E 82,7/,8, que nous avons préparé en déshydratant du cyclohexanol. *Voir* § 5, n° 7.

(5) A cette occasion, nous avons constaté l'azéotropisme du système.

(6) Avec l'alc. benzylique, nous avons fait, en petit (6 gr.), un essai sommaire. Il semble qu'il y ait fixation dans une très faible proportion, mais nous n'osons l'affirmer. La difficulté provient de l'action de la haute température sur le tétrahydrobenzol. L'opération devrait être reprise dans de bonnes conditions.

hydrobenzol; on constate, avec ce catalyseur, la formation de beaucoup d'oxyde de M (1) et de produits d'altération de l'hydrocarbure.

Isopropyléthylène. — Cette oléfine n'étant pas symétrique par rapport à la double soudure, on pourrait s'attendre à une plus grande réactivité que dans le cas du R. hexène. L'expérience prouve, toutefois, que ces deux produits se comportent à peu près de même (2).

Avec les alcools M (1909) et P, il n'y a pas fixation, ni en vase ouvert (24 h. d'ébull.) ni en tube scellé (6 h. à 120°). Le résultat est négatif aussi avec l'alcool Ā, le cyclohexanol et le bornéol (18 h. d'ébullition sous la pression ordinaire); mais, dans ces trois cas, où le catalyseur fut l'acide *p.* toluène-sulfonique, l' P̄. éthylène ne se retrouva qu'avec un grand déchet, à cause de sa polymérisation.

Un acide énergique comme H^2SO^4 peut provoquer un commencement de fixation. C'est ce qui a été vérifié sur l'alcool É. En chauffant à 135°, pendant 8 h., on obtient le produit d'addition, mais avec un rendement très défectueux (< 15 °/₀). Après de nombreuses distillations fractionnées, nous avons obtenu 18 gr. d'ox. É-Ā : E 109/13, ♁ 775. Les produits de tête et de queue, qui résultent de l'action destructive de l'acide sur l'hydrocarbure sont très abondants. L'indice de brome de l'oxyde est nul.

Le *M. P. éth. sym.* se comporterait probablement à peu près comme l'P̄. éthylène.

Le styrolène, le stilbène et l'indène ont des C_4, mais ne jouant aucun rôle et dont on peut faire abstraction, car ils sont relatifs à des doubles soudures du noyau benzénique. Nous plaçons donc ces trois hydrocarbures sous ce titre a.

Styrolène. — Cet hydrocarbure (3), appelé encore φ. éth., , se comporte à peu près comme le précédent.

Avec l'alcool M (50 gr.), il n'y a pas fixation sensible, ni en vase ouvert (12 h.), ni sous pression (4 h. à 120/30°). De 16 gr. de styrol, on ne récupère que 13 gr. 5 d'hydrocarbure inaltéré.

Le résultat est négatif aussi avec l'alcool Ā et avec le bornéol. Toutefois, si l'on remplace l'ac. *p.* toluène-sulfonique, dont on s'est servi pour ces essais, par H^2SO^4 conc., ces deux alcools s'additionnent au φ. éth., après respectivement 10 et 4 h. d'ébullition. Le rendement est très faible. Les deux produits (non encore signalés dans la littérature) sont solides; par l'action de la chaleur, ils se décomposent rapidement, surtout le dérivé du bornéol. L'indice de brome est nul (4).

Stilbène.— Le di φ. éth. φ φ apparaît moins apte encore que le styrol à la fixation d'alcool. La raison s'en trouve probablement dans la présence de deux φ et dans la symétrie qui en résulte. Les essais, faits en petits, ont donné un résultat nettement négatif. L'ac. camphre-sulf. n'a pas permis la fixation d'alcool M; H^2SO^4 n'a pas réussi à porter l'alcool B̄ sur le stilbène.

L'*indène* semble s'additionner, mais avec un mauvais rendement, le cyclohexanol, sous l'influence d'acide camphre-sulfonique. Comme nous n'avons opéré qu'en tout petit (4 gr. d'indène E 179/82, 15 de R. hexanol), cet essai devrait être repris.

---

(1) Un des tubes s'est brisé sous l'influence de la pression due à ce gaz...

(2) *Nous avons utilisé 74 gr. de produit E 21,5/2,8, préparé (en 1909) par déshydratation de l'alcool A commercial (2 k.) + , à l'aide de Zn Cl^2 (4 k.). Le distillat est formé de 2 couches. Il y a, outre l' P̄. éth. mélangé à du tri M. éth., un peu de M. É. éth. (β. pentène), d'isopentane et des traces d'hydroc. fluorescents, en $C^{10}H^{20}$, $C^{10}H^{22}$. En fractionnant à l'aide d'une colonne Young à 8 éléments, on obtient : 96 gr. E 20/4°, 124 gr. E 36,5/38. La séparation de l'P̄. éth. est parachevée à l'aide de la propriété que possède le tri M. éth. d'être soluble dans H^2SO^4. Ce procédé est toutefois très peu pratique. On obtient 74 gr. : E 21,5/2,8 ; ♁ 652. — Nous avons reconnu que l' P̄. éth. en solution acétique développe une coloration verte, sous l'influence de vapeurs nitreuses.*

(3) Nous sommes parti du produit Kahlbaum. Après fractionnement, nous avons obtenu (18 gr.) : E 144,8/6,5 ; ♁ 937.

(4) Nous comptons revenir sur ces produits. Nous ne les avons obtenus qu'en petite quantité et dans un état trop impur pour permettre une étude sérieuse. Notons qu'avec l'alc. Ā, on aurait affaire au mélange :



En partant d'alcool provenant des mélasses, ces deux produits doivent se former en proportions à peu près égales.

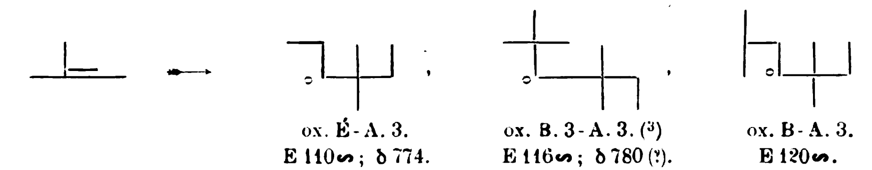
Il serait intéressant d'examiner la manière de se comporter de l'*éthylène* (probablement inerte), du *propylène* et de la *dihydronaphtaline* .

b) *Une double soudure.* — Un carbone quaternaire.

Triméthyléthylène. — *REYCHLER ayant porté l'alc. M sur cette oléfine par l'action catalytique de H^2SO^4, nous avons essayé (1909) d'y arriver à l'aide d'acides sulfoniques. Le résultat fut négatif (1) L'existence d'une seule double soudure et d'un seul C_4 n'assure pas à cet amylène un caractère de non-saturation suffisamment accentué.

Les alcools M (1909) et P ne se fixent, ni en vase ouvert (24 h. d'ébullition), ni en tube scellé (6 h. à 100/10°)*. Des essais sommaires, sous pression ordinaire (6 h.), semblent donner également un résultat négatif avec le cyclohexanol, l'alc. benzylique et le bornéol (2).

En utilisant H^2SO^4 conc. (8 °/o) et en opérant en tube scellé (5 h. à 100/10°), on fixe, avec un rendement de 40 à 50 °/o, les alcools É, B. 3. et B̄, ce qui donne les produits suivants (non encore décrits) :



Sous l'influence du même acide (4 °/o), agissant pendant 12 h. en tube scellé (4), on a obtenu le produit d'addition du glycol à 2 molécules de tri M. éthylène :



Cette substance est solide à temp. ordinaire et bout vers 210° sous 760 mm.

Menthène. — A cet hydrocarbure (6), la fixation des alcools M (1909) et P (7) ne se fait, ni en vase ouvert (24 h.), ni même en tube scellé (48 h. à 130°). Pour l'alcool Ā, même résultat négatif en vase ouvert (40 h.).

---

(1) *Le tri M. éth. qui a servi à nos essais provenait de trois sources : 1° fractionnement du produit de la déshydratation de l'alc. A commercial (*voir* à P̄. éth.) ; 2° action de Zn pulv. sur le bibr. de tri M. éth. obtenu en fractionnant le mélange de cette substance aux br. d'isoprène (*voir* § 6, n° 2, p. 312, note 46); 3° par purification du tri M. éth. Kahlbaum. — Constaté que, comme l'P̄. éth., le tri M. éth. développe une coloration verte par l'acide nitreux.* — Au sujet de la préparation de cet hydroc., cf. BADISCHE FABRIK, Patente Kl. 12., Nr. 275199 [12. VI. 1912; 11. VI. 1914] (préparation de tri M. éth. à partir de 2. chlorisopentane); L. P. KYRIAKIDÈS, *J. Amer. Ch. Soc.* 36 (1914), p. 987/1005, partim (en chauffant le di M. É. carb. avec HI, d'où un rendement de 50 °/o en tri M. éth. 36/40°); Harold HIBBERT, id. 37 (1915), fasc. 7, p. 1748/63 (par I sur l'alc. A. 3).

(2) Pour ces trois alcools, la non-fixation est beaucoup moins nette, car, à cause de la haute température d'ébullition, le tri M. éth. se polymérise dans une grande proportion.

(3) Partant de 3 gr. d'amylène, de 7 gr. d'alc. B. 3. et de 0,6 gr. H^2SO^4, nous avons obtenu 2 gr. 8 de produit E 112/20°.

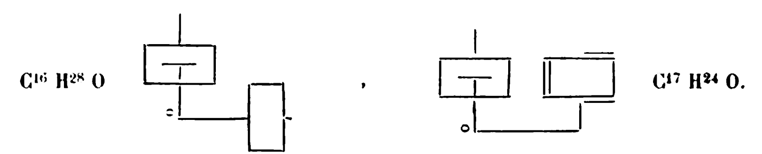
(4) Par oubli, la température n'a pas été notée.

(5) Nous n'en avons obtenu que 2 gr.∞, à l'état assez impur. Néanmoins les résultats de l'analyse concordent avec la formule donnée. L'indice de brome est bien nul. — L'hydrocarbure s'est polymérisé en grande partie.

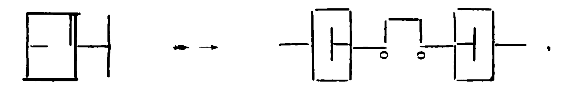
(6) Nos essais ont été exécutés sur 39 gr. de menthène E 167/71, que nous avons obtenu par déshydratation du menthol. Au sujet de la préparation de cet hydroc., voir KURSSANOV, *Ž. russk. fiz.-chim. Obšč.* 46 (1914), p. 815/45 ; partim.

(7) *La mixtion du menthène à ces alcools donne lieu, sous l'influence de l'acide catalyseur, à une belle teinte violette, devenant verte après quelques heures. — En solution acétique, ce terpène donne une belle coloration mauve par quelques gouttes d'acide nitrique ; cette teinte se transforme, spontanément au bout de quelques heures, et immédiatement par l'acide nitreux, pour devenir vert-pomme.*

Sous l'influence d'acide toluène-sulfonique (5 %), le cyclohexanol et l'alcool benzylique sont entrés en réaction ; mais les produits d'addition, obtenus après 48 h. d'ébullition sous la pression ordinaire, ne se sont formés qu'avec un mauvais rendement, surtout pour l'hexahydrophénol, et n'ont pu être nettement identifiés par l'analyse [1]. Ces substances, dont la seconde est solide à temp. ordinaire, auraient pour structures (elles n'ont pas encore été signalées) :



Le même acide agissant pendant 60 h. d'ébullition sous pression ordinaire, détermine la fixation du glycol, ce qui donnerait l'oxyde double $C^{22}H^{38}O^2$ (non encore signalé) :

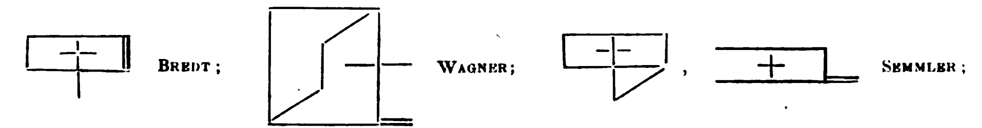


deux molécules de menthène entrant en action. Le rendement est très défectueux (< 5 %) et la substance, qui est solide, ne s'isole dans un état de pureté satisfaisante qu'au prix de laborieuses opérations [2].

Le *carvomenthène* (voir p. 211) se comporterait probablement comme le menthène. Il y aurait lieu d'opérer aussi sur le *méthovinylbenzène* φ.

c) *Une double soudure.* — Deux carbones quaternaires.

Camphène. — *On n'est pas encore définitivement d'accord sur la structure de ce terpène ; il semble que depuis quelques années la question n'ait guère fait de progrès. Suivant des auteurs, il y a une double soudure ; suivant d'autres, il n'y en aurait pas, mais un anneau triméthylénique instable jouerait le même rôle. Voici quelques-unes des formules proposées :



Dès 1909, nous avons réalisé la fixation de l'alcool M à ce terpène [3], en faisant bouillir, en vase ouvert, pendant 36 h., 68 gr. 5 de camphène avec 200 gr. d'alcool et 1 gr. d'acide camphre-sulfonique. Après 3 tours

---

(1) En faisant agir H^2SO^4, pendant 4 heures, on n'a pu obtenir de résultat plus net : le menthène s'est altéré dans une proportion beaucoup plus grande. Il y aurait lieu de reprendre nos essais, en opérant en grand et en cherchant quelles sont les conditions (proport. de substances, temp. et durée de chauffe, etc.) les plus favorables.

(2) Nous sommes parti de 12 gr. de menthène et de 12 gr. de glycol. Le terpène s'est fort altéré au cours de l'opération. Nous n'avons pas fait l'analyse du produit. L'indice de brome est nul. Il y aurait lieu de revenir sur cette intéressante réaction.

(3) *Nous l'avons préparé par la méthode de Reychler. On fait agir HCl gazeux sur le pinène α, ce qui donne le chlorhydrate : *, qu'on purifie par diverses cristallisations dans l'alcool É. On le soumet, pendant 1/2 heure, à 165°, à l'action du phénate K. Le camphène (accompagné d'eau) est recueilli dans un petit ballon, en évitant les obstructions. On distille au réfrigérant vertical et l'on chauffe jusqu'à 195°. Après lavage à KOH on fractionne. Nous avons obtenu ainsi 95 gr. de produit : E 157/9 ; F 51∞ ; δ^{60} : 838.* Une seconde préparation (1917), faite suivant le même procédé, nous a donné 112 gr. de camphène : E 155,5/8,5 ; F 58∞. En purifiant le produit Kahlbaum, nous sommes arrivé à peu près aux mêmes constantes. — Cf. Rheinische Gummi u. Celluloid-Fabrik : Patente, Kl. 12., Nr. 264246.



de fractionnement, on a obtenu 51 gr. d'éther M de l'isobornéol, substance ayant une faible odeur de camphène (1). Les constantes trouvées sont les suivantes (2) :

E 192/,5 ; F—62∽ (pâteux à —45°) ; ↄ 9367 ; $ↄ^{16}$: 9252 ; n_D^{16} : 1,4648 ;

P. R. M. : 50,20 (∽ ce que donne le calcul suivant Brühl); pouvoir rotatoire nul.

Le brome en solution $CH Cl^3$ décompose le produit d'addition, qui est peu stable.*

De même, les alcools E, P, B. 3., $\overline{B}$, $\overline{A}$ se sont fixés en vase ouvert, après 36 h. d'ébullition, sous l'influence de l'acide camphre-sulfonique, et les alcools octyl. 2., benzylique, le cyclohexanol (3) et le bornéol, après 18 heures, sous l'action de l'acide *p.* toluène-sulfonique. Le rendement atteint 55 °/o pour les premiers alcools, mais ne dépasse guère 40-45 °/o pour les derniers ; cette différence s'explique par l'action de la haute temp. sur le terpène. Les produits d'addition, surtout ceux à grosses molécules, sont peu stables : le brome en solution $CHCl^3$ les décompose nettement. Voici quelques constantes relatives aux différents éthers isobornyliques (seul le premier est décrit dans la littérature) :

Éthylique : E 203,7 ; E_{15} : 85 ; ↄ 921. — P : E 230 (faible décomposit.) ; E_{18} : 110∽ ; E 22 : 125∽; ↄ 940 ; B. 3. : E 210∽ ; ↄ 955 (?) [ut. 7 gr. c. et 7 alc.]. — $\overline{B}$: E 245 (décomp. partielle). — $\overline{A}$: E 260∽ (décomp. partielle); E_{15} : 105∽.

Les produits suivants sont sirupeux à temp. ordinaire et n'ont pu être amenés à cristalliser. Ils ne sont pas distillables sans décomposition (4).

La conclusion de ces recherches sur le camphène n'est pas douteuse : l'existence de deux C_4 a une grande influence pour renforcer le caractère de non-saturation et de réactivité vis-à-vis des alcools.

Les pinènes α et β [formules], que nous allons considérer maintenant, possèdent, comme le tri M. éthylène et le menthène, une seule double soudure et, comme le camphène, deux C_4, mais les pinènes ont une particularité qui accroît considérablement le caractère de non-saturation : l'existence d'un anneau tétragonal, qui jouit à peu près des propriétés de la double soudure.

Pinène α. — Pour la fixation d'alcool M, nous avons pris 1 k. de cet alcool (E 64,7, constant), 400 gr. de terpène E 155,5/6,0 (5) et 2 gr. d'acide camphre-sulfonique. Ebullition en vase ouvert, pendant 20 h. Après 5 tours de fractionnement, on obtient 203 gr. de produit E 213/4, E_{20} : 103/4. L'analyse concorde avec la formule de l'éther M. du terpinéol (6) $C^{11} H^{20} O$. Mais il se peut qu'on ait une autre variété que celle obtenue en partant de carvène (*voir* plus bas). Ce terpène donne un rendement meilleur que le pinène. En l'absence de catalyseur, la fixation a encore lieu, mais elle est extrêmement lente et le pinène a le temps de se polymériser presque complètement (malgré l'absence d'acide).

Le pinène α fixe de même les alcools É et P, mais un peu moins aisément, semble-t-il. Après 48 heures d'ébullition en vase ouvert, on ne retrouve pas l'hydrocarbure inaltéré : il est soit fixé, soit polymérisé. On a constaté que le rendement n'est guère supérieur à celui que donne une ébullition de 30 h. Ici encore, les produits se purifient plus difficilement que dans le cas du carvène (*voir* plus bas). Voici les constantes :

Éther É. terpinéol (obtenu 73 gr.) : E 236/9, E_{20} : 107∽ ; F<—75 ; ↄ 902 ;

Éther P. terpinéol (obtenu 21 gr.) : E 255/60 ; ↄ 915∽.

Le dernier se décompose légèrement à l'ébullition. Pour chacune de ces substances, l'indice de brome est un peu supérieur à 2 Br. Il reste donc bien une double soudure.

Par l'action de $C^2 H^5 OH$ sur l'éther É. du terpinéol, en tube scellé (12 h. à 120/30°), on ne réussit pas du tout à fixer une seconde molécule d'alcool ; au contraire, cette opération a pour effet de décomposer le produit

---

(1) *Dissous dans l'acide acétique et le chloroforme, cet oxyde développerait une teinte nitrite de Cu. par l'action de l'acide nitreux. Toutefois, nous ne sommes pas bien sûr que cette coloration n'est pas due à une trace de camphène restant.

(2) Les constantes de Reychler s'écartent des nôtres. Son rendement est moindre que celui obtenu par nous ; cela tient probablement à ce que HI (agissant comme catalyseur) donne plus de produits secondaires que l'acide camphre-sulfonique.*

(3) Pour cet alcool nous n'avons pu faire qu'un essai sommaire, avec très peu de produits. Il conviendrait de reprendre cette opération.

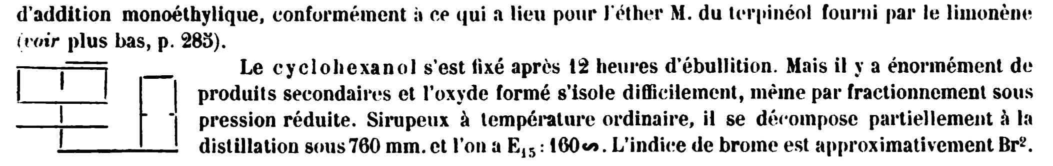
(4) Nous comptons revenir sur ces produits, en vue de préciser les quelques indications actuelles. Les opérations sont très délicates, à cause des réactions secondaires et de l'altérabilité des oxydes formés.

(5) A cette occasion, nous avons déterminé les points de fusion du bibrom. et du chlorhydrate : 169,8 et 131,5.

(6) Baeyer, qui a préparé ce produit à partir de terpinéol (en le chauffant avec K — Na, puis avec CH^3 I), indique E 212. Ce chiffre doit être trop bas. Mais B. n'ayant pas eu en vue une détermination exacte de E, a pu ne l'indiquer qu'approximativement.



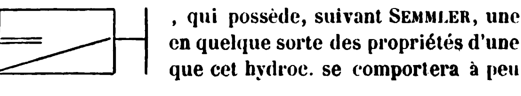
d'addition monoéthylique, conformément à ce qui a lieu pour l'éther M. du terpinéol fourni par le limonène (*voir* plus bas, p. 285).



Le cyclohexanol s'est fixé après 12 heures d'ébullition. Mais il y a énormément de produits secondaires et l'oxyde formé s'isole difficilement, même par fractionnement sous pression réduite. Sirupeux à température ordinaire, il se décompose partiellement à la distillation sous 760 mm. et l'on a E_{15} : 160∽. L'indice de brome est approximativement Br^2.

***Pinène* β.** — Les résultats sont moins nets qu'avec la variété α. Cela provient sans doute de ce que nous avons utilisé un produit impur (68 gr. E 163/4,2). L'oxyde formé avec l'alcool M semble être encore un éther M. du terpinéol, probablement identique à celui issu du pinène α et du carvène (?). Toutefois, des recherches plus précises et approfondies devraient être faites pour trancher cette question délicate.

Il serait intéressant d'opérer sur le *sabinène*



, qui possède, suivant SEMMLER, une double soudure, un anneau triangulaire (jouissant en quelque sorte des propriétés d'une liaison double) et en outre deux C_4. Il est probable que cet hydroc. se comportera à peu près comme les pinènes.

d) ***Deux doubles soudures.*** — Pas de carbone quaternaire.

Diallyle (1).— *L'alcool M ne se fixe, ni en vase ouvert (48 h. d'ébull.), ni en tube scellé (40 h. à 100° et 48 h. à 150°) (2) au diallyle .*

Avec les alcools É (7 gr. de diallyle) et P̄ (13 gr. de d.), l'ébullition en tubes scellés (48 h. à 120°) n'amène pas la fixation (3).

En employant H^2SO^4 comme catalyseur, on a pu fixer l'alcool M (8 h. de chauffe à 130°) et l'alcool P̄ (10 h. de chauffe à 120°). Mais l'acide polymérise une partie notable de l'hydrocarbure, ce qui empêche d'isoler les produits d'addition dans un état de pureté satisfaisante. Toutefois, on a pu en faire l'analyse, qui a prouvé l'intervention d'une seule molécule des alcools, pour fournir les substances (non encore décrites) :

(E 100/5 ; δ 771∽); (E 115°∽; δ 780∽).

Ces oxydes absorbent chacun à peu près Br^2, mais il y a formation de HBr, même à froid (—5°) et dans l'obscurité.

Avec l'alcool benzylique (30 gr.) la fixation a pu être faite au diallyle (9 gr.), au bout de 48 heures d'ébullition sous la pression ordinaire et sous l'influence de l'ac. *p*. toluène-sulfonique. Le rendement est, dans ces conditions, d'environ 20 °/o. La substance est cristalline, mais son état d'impureté ne permet pas de déter-

(1) *Nous avons préparé (1909) cet hexadiène aliphatique par la méthode de Griner [*Ann. Ch. phys.* 1892]. On fait agir un alliage Na-Sn sur l'iodure d'allyle. Dans un grand creuset en terre réfractaire, où l'on a fondu Sn (4 p.), on projette du Na (1 p.) bien propre. On agite en évitant l'air. On laisse refroidir; on pulvérise le produit. On l'introduit dans une bouteille en Cu, placée dans un bain d'huile à 110° ; cette bouteille est reliée à un refrigérant ascendant qui se termine par un ballon à tube latéral, ballon plongeant dans une mixture sel-neige (—10°). La tubulure supérieure est bouchée par de l'ouate. Dans le récipient chauffé, on verse 233 gr. d'iodure d'allyle, par très petites portions, à l'aide d'un entonnoir à robinet. La réaction est extrêmement vive et une partie du diallyle se condense dans le vase refroidi. Quand tout l'iodure est incorporé, ce qui demande 3 heures, on incline le réfrigérant en sens inverse et l'on distille en augmentant graduellement la temp. jusque vers 180°. Après 4 rectifications, nous avons obtenu 29 gr. 3 de produit : E 59,8/60,6 (en moyenne 60,2) ; δ_4^{17} : 6872 ; δ_4^{0} : 703 ; F<—80*. Une seconde préparation, faite suivant le même procédé mais dans de meilleures conditions, nous a donné, avec un rendement légèrement supérieur, un diallyle E 59,7/60,4. Les auteurs indiquent 58,5 à 59,5 (Griner), 60°. — Le p. r. m. présente une exaltation très nette, ce qui doit être, vu que cet hydrocarbure dioléfinique possède deux doubles soudures conjuguées (cf. § 5, n° 3, p. 303).

(2) *En opérant à 150°, il s'est formé assez abondamment de l'ox. M. — De 19 gr. 3 de diallyle, on en retrouve 16 gr. 8. Le reste semble s'être transformé en oxyde interne (E 140°∽).*

(3) On a encore constaté l'éthérification des alcools, mais (probablement à cause d'un chauffage plus modéré) dans une mesure bien moindre que dans le cas de CH^3OH, surtout pour l'alcool P̄. — A l'occasion de ces trois essais de fixation, nous avons constaté l'azéotropisme du diallyle avec les trois alcools.



miner sérieusement F. Les résultats de l'analyse correspondent assez bien au produit monobenzylique : ($C^{13}H^{18}O$). Cette substance (non encore décrite) absorbe ∞ Br^2, mais dans les mêmes conditions que plus haut. Quant à la fixation de 2 moléc. d'un alcool, en vue d'obtenir des oxydes doubles (inconnus) tels que, elle ne paraît guère possible, car une action très prolongée d'un catalyseur suffisamment énergique détruit presque intégralement le diallyle.

Cyclohexadiène 1.3. — Après avoir traité un hexadiène aliphatique, prenons les dihydrobenzols [1], qui sont des hexadiènes cycliques.

Dès 1909 (mars), nous avons constaté qu'il n'est pas possible de porter l'alcool M sur le cyclohexadiène 1. 3., sous l'influence d'acide sulfonique, que ce soit en vase ouvert ou sous pression [2].

De même, avec les alcools E et $\overline{B}$, le chauffage en tube scellé (resp. 48 h. à 120/30 et 24 à 130/40) ne détermine aucune fixation. On ne retrouve, dans chacun de ces cas, qu'une moitié environ d'hydroc. inaltéré.

Pour l'alcool B, l'opération est reprise avec 5 % d' H^2SO^4. Chauffage 12 h. à 125°. Il y a addition ; on ne retrouve guère de dihydrob. intact : il est soit combiné à l'alcool, soit polymérisé. Le produit est très difficile à purifier. Sa densité est voisine de celle de l'eau et E 180∞ (?). L'analyse ne concorde pas de manière satisfaisante avec les formules brutes des produits mono- ou di M ; toutefois les chiffres correspondent plutôt à l'oxyde simple, dont la structure serait celle-ci :, et dont on connaît actuellement plus de 250 isomères.

L'alcool benzylique ne se fixe guère, en vase ouvert (48 h. d'ébullition), en présence d'acide toluène-sulfonique.

Le cyclohexadiène 1. 3. semble donc encore un peu moins apte que le diallyle à l'addition d'alcools.

Cyclohexadiène 1. 4. — Il en est de même pour la variété 1. 4. [3]. En tube scellé (24 h. à 120/30°), les alcools M et $\overline{P}$ ne donnent pas du tout de produit d'addition en présence d'acide camphre-sulfonique.

Avec l'alcool benzylique (40 gr.), agissant, sur le diène 1. 4. (11 gr.) à la pression ordinaire (pendant 48 h.), sous l'influence d'ac. toluène-sulf., il y a commencement de fixation, comme pour la variété 1. 3.; mais ici la réaction paraît un peu plus avancée. Le dihydrobenzol 1. 4. aurait donc un caractère de non-saturation un peu plus accentué que l'isomère 1. 3. C'est ce que confirme l'action du brome (cf. § 5, n° 4).

Si l'on compare les réactions : du camphène d'une part, du diallyle et des dihydrobenzols d'autre part, on est amené à conclure que la symétrie est défavorable à la fixation et que l'absence de C_4 n'est pas compensée par la présence d'une double soudure supplémentaire. L'existence de deux doubles liaisons, paraît insuffisante, s'il n'y a pas de C_4, pour amener dans une mesure appréciable la fixation d'alcool.

Il y aurait lieu de voir si ces conclusions se vérifient sur le *cyclopentadiène*, les *cycloheptadiènes*, le *divinyle*, le *di* φ. *butadiène*, le φ. *butadiène* φ. Il est probable que le premier et le dernier de ces hydrocarbures seront plus réactifs que les autres.

e) ***Deux doubles soudures.*** — Un carbone quaternaire.

Isoprène. — Dès 1909, nous avons réalisé la fixation de l'alcool M à cet hydroc. diolétinique [4] qui est le premier homologue du divinyle ou butadiène [5].

Dans un premier essai, on a soumis, en vase ouvert, à l'action de l'alcool M (300 gr.) un mélange

---

(1) Au sujet de la préparation et des propriétés de ces hydrocarbures, *voir* le § 5.

(2) *74 gr. de diène, 200 gr. d'alcool M, 1 gr. d'ac. camphre-sulfonique ; 35 h. d'ébullition. Le liquide prend bientôt une teinte jaune d'or. — Mêmes proportions relatives en tube scellé ; 30 h. à 125°, après quoi le liquide acquiert une magnifique coloration verte. Une partie notable du diène se polymérise. — C'est à l'occasion de ces essais, que nous découvrîmes l'az. des systèmes formés par le cyclohexadiène et les alcools très volatils.*

(3) Nous avons utilisé du produit E 85/6°, préparé par la méthode indiquée au § 5, n° 2, p. 302.

(4) *Au sujet de sa préparation et de ses propriétés, voir le § 6.

(5) A priori il serait plus rationnel d'opérer sur le divinyle que sur l'isoprène, attendu qu'avec le premier, la fixation d'une molécule d'alcool monovalent ne peut donner qu'une seule substance, tandis qu'avec le second il pourrait se former deux isomères, ce qui est une complication. Mais l'inconvénient du butadiène est d'être gazeux à temp. ordinaire, ce qui entrave singulièrement les manipulations. C'est pourquoi nous n'avons pas traité le divinyle. Il y a là toutefois une importante lacune à combler.*



E 33/8,5 de 100 gr. d'i. et de tri M. éth., et de 2 gr. d'ac. camphre-sulfonique. Ébullition pendant 24 h. (1). On ne constate pas la moindre fixation d'alcool. (Ce résultat était connu pour le tri M. éthylène, grâce à une opération antérieure.)

L'opération est reprise, d'une manière plus scientifique, avec de l'i. non souillé de tri M. éth. (2), 36 gr. d'i. (E 34,8 ; δ 6909), 100 gr. alc. M., 1 gr. acide camphre-sulf. — 24 h. d'ébullition en 5 tubes scellés, à 120/5°. Après ce traitement, il y a deux couches : la supérieure, la plus petite, est brune, l'inférieure est violette. Il y a formation d'une quantité considérable d'oxyde de méthyle (3).

La partie surnageante possède une odeur terpénique prononcée, ressemblant un peu à celle du géraniol. Elle distille entre 175-235° et résulterait de la polymérisation de l'i., accompagnée probablement de la fixation de l'alcool aux substances ainsi formées. Cette hypothèse devrait être examinée : il y a là toute une étude.

Le fractionnement de la couche inférieure révèle qu'il y a addition de l'alcool à l'i. L'oxyde formé, donnant avec l'alc. M un mélange az. dont E = 64∞, on doit séparer le produit par démixtion a l'aide d'eau. Cela entraîne des pertes sérieuses, car la substance n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau (4). On obtient 8 gr. 3 de produit :

$$E\ 71,2/,8\ ;\ \delta_{16} : 815\ ;\ n_D^{16} : 1,3435\ ;\ P.\ R.\ M. : 26,05\infty.$$

L'indice de brome est nul. L'oxyde (non encore décrit) aurait pour structure (?). Il y aurait lieu de résoudre la question de savoir si c'est bien sur le C_4 que se fixe l'hydroxyle.

Quelques gouttes passant entre 100 et 120° sont probablement formées de produit diméthylique (substance non encore signalée).*

L'i. (dont ut. 10 gr.) fixe aussi l'alcool B̄ (dont ut. 30 gr.), avec un bon rendement si l'on opère en tube scellé (24 h. à 120/30°). A côté de produits de polymérisation de l'i., il se forme assez bien d'oxyde B̄, qui, à cause du voisinage entre son point d'ébullition (E 122) et celui du produit d'addition (E 140/5∞), est beaucoup plus gênant que l'ox. M de l'opération antérieure. Aussi est-il malaisé d'obtenir la substance intéressante dans un état de pureté convenable. Néanmoins l'analyse semble indiquer l'addition d'une seule molécule d'alcool B̄, ce qui était à prévoir. On aurait donc le produit ($C^9\ H^{18}\ O$).

La fixation de cyclohexanol (1 moléc.) a été réalisée en vase ouvert, après 24 h. d'ébullition ; mais l'opération n'a été faite qu'en très petit et l'i. s'est polymérisé en grande partie. Le produit, qui aurait comme structure (?), n'a pu être convenablement fractionné ; sa temp. d'ébullition serait un peu supérieure à celle de l'alcool (5).

L'alcool benzylique semble se porter un peu plus aisément que les autres alcools sur l'i. : sous la pression ordinaire, une durée d'ébullition de 8 heures maxime la fixation d'une mol. d'alcool (dont ut. 19 gr. pour 9 d'i.). Mais ici encore la polymérisation de l'hydrocarbure fait perdre à la réaction la netteté désirable. La température de distillation de l'oxyde formé (substance qui n'a pas encore été décrite, d'après le *Richter*) serait de 210/20°∞.

---

(1) Grâce à l'acide, il se forme immédiatement une coloration vert manganate, fonçant de plus en plus.

(2) Pour la préparation, voir § 6, n° 2.

(3) *En plaçant le capillaire d'un des tubes dans le dard du chalumeau, le contenu a été entraîné par la violente détente du gaz à haute pression et le tout a pris feu instantanément. Les autres tubes ont été refroidis dans l'air liquide, par l'intermédiaire d'une couche d'air. A l'ouverture, on constate alors que la pression est nulle. La temp. remontant lentement, du gaz se dégage à raison de 1 bulle par "∞ ; après 3 heures, il faut chauffer le tube avec la main pour chasser encore quelques bulles. Le volume du liquide est alors réduit aux 2/5. On a fait barbotter le gaz dans du brome, ce qui donne un produit que l'on traite par Zn pulvérulent. Le gaz qui passe est absorbé par $H^2\ SO^4$, d'où l'addition d'eau provoque son dégagement, et on le reçoit sous des éprouvettes à Hg. Des expériences de solubilité dans l'eau, prouvent que c'est bien à $(CH^3)^2.O$ que l'on a affaire. Cette substance s'est formée par éthérification de l'alcool, grâce à l'acide sulfonique. Cette action s'est produite aussi, dans une mesure il est vrai beaucoup plus petite, dans d'autres opérations, notamment dans celles du diallyle et du carvène, mais non dans le cas des cyclohexadiènes. Il semble donc que la nature de l'hydroc. ait une influence sur cette éthérification. — Il est possible que l'eau formée se fixe dans une certaine mesure sur l'i. [cf. p. 270, l. 8].*

(4) Elle est soluble dans environ 10 parties d'eau (?).

(5) Mêmes remarques pour l'alcool octylique 2., au sujet duquel on n'a fait qu'un essai très sommaire.



La fixation de **glycol** a été accomplie par 20 heures d'ébullition à 110° (1).

On ne peut songer, en vue de fixer 2 molécules d'alcool monovalent, à utiliser H^2SO^4, car cet acide altère trop rapidement l'isoprène.

Terpinène. — Suivant certains auteurs, cette substance (encore appelée *pseudolimonène*) n'aurait qu'un seul C_4; suivant d'autres chimistes, elle en aurait deux. Il n'est pas impossible du reste qu'il y ait plusieurs



variétés de terpinène. Mais nous sommes porté à croire à l'existence d'un seul C_4, vu la faible réactivité relative de cette substance, notamment vis-à-vis du brome.

Ce terpène (E 179/81,5) fixe, au bout de 36 h. d'ébullition en vase ouvert, une molécule des alcools suivants : M, $\bar{B}$, cyclohexanol, bornéol. Le rendement est en moyenne d'environ 30 %.

Avec l'**alcool** M, le produit bout à 217°∽ et δ 918, δ^{17} : 904, n_D^{17} : 1,465. Nous avons obtenu, après 3 fractionnements dont deux sous pression réduite, 24 gr. d'oxyde E 215/9.

Avec l'**alcool** $\bar{B}$, l'oxyde formé (substance non encore signalée) se décompose légèrement à l'ébullition sous la pression de 760 (E 280 ∽).

Avec le **cyclohexanol** et le **bornéol**, les produits d'addition (encore inconnus) sont sirupeux à temp. ordinaire. Un essai de fractionnement par congélation dans l'acétone-CO^2 n'a pas abouti.

Ces produits ne **s'additionnent** pas le brome, mais ce corps en solution $CHCl^3$ est un agent de décomposition.

L'analyse indique la fixation d'une seule molécule d'alcool. Il a été impossible d'en porter une seconde, soit en partant directement de terpinène, soit en faisant agir l'alcool sur l'oxyde simple. On ne peut songer à employer un catalyseur énergique tel que H^2SO^4, qui, comme dans d'autres cas, détruit trop rapidement l'hydrocarbure.

Phellandrène α. — Ce terpène (2) possède deux doubles liaisons et un C_4. L'**alcool** $\bar{A}$ se porte aisément sur cet hydroc. Il suffit d'une ébullition de 8 h., en vase ouvert, en présence de 1/2 % d'ac. camphre-sulfon., pour que tout le phellandrène soit transformé ; mais une partie notable du terpène se polymérise, ce qui empêche d'obtenir le produit d'addition dans un état de pureté satisfaisante. Sirupeux à temp. ordinaire, l'oxyde bout vers 260°, en se décomposant partiellement. La densité est 973∽. Le brome en solution $CHCl^3$ est absorbé avec formation de HBr et démolition d'une partie de l'oxyde. L'analyse semble indiquer la fixation d'une seule molécule d'alcool, le produit ($C^{15}H^{28}O$) ayant probablement la structure indiquée par le schéma (I).



L'**alcool octylique** 2. et le **cyclohexanol** se comportent comme l'alcool $\bar{A}$. La fixation est peut-être même encore plus aisée, mais l'hydroc. se polymérise au point que l'étude des produits d'addition est très difficile ; les fractionnements sous pression réduite sont impuissants à isoler les oxydes. Avec l'hexahydrophénol, la substance formée a vraisemblablement la structure (II).

H^2SO^4 agit encore trop violemment sur le phellandrène pour permettre la fixation d'une seconde molécule d'alcool.

---

(1) Les résultats sont peu nets, l'opération n'ayant été effectuée qu'en petit. Y a-t-il une ou deux moléc. d'i. entrant en jeu ? A laquelle des deux substances (aucune n'a encore été signalée) :

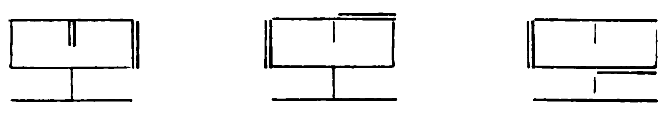


a-t-on affaire ? L'analyse n'a pas permis de trancher cette intéressante question, mais l'action du brome donnerait à penser que la seconde formule est la plus probable. Nous comptons revenir prochainement sur ce point.

(2) Nous avons utilisé le phellandrène **Schuchardt**, soigneusement rectifié. Mais il est difficile d'obtenir un produit très pur. — Nous avons incidemment constaté l'azéotropisme des systèmes étudiés, dans le texte, au point de vue de la fixation d'alcools.

Le *cédrène* semble se comporter avec l'alcool $\bar{B}$ comme le terpinène et le phellandrène α. Mais aux produits provenant d'actions secondaires, s'ajoutent les impuretés de la substance de départ. Nous n'insistons donc pas.

Il serait intéressant d'opérer sur l'*allène* et sur le *M. allène* (qui possèdent chacun deux doubles liaisons contigües), sur le *phellandrène* β, le *thujène* et le *dihydrocymène* (de Baeyer) :



f) *Deux doubles soudures.* — Deux carbones quaternaires.

*Le *carvène* (ou limonène-d) présente deux doubles soudures en position 1. 5., comme le diallyle, mais ici il y a deux C_4, ce qui doit être très favorable à la fixation d'alcools. C'est ce que l'expérience confirme.

Dès 1909, nous avons réalisé l'addition de l'alcool M à ce terpène. Il a été pris : 404 gr. de carvène :

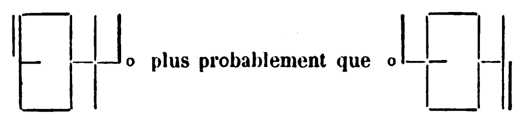
$$E\ 177,7/,9\ ;\ F—96,5\ ;\ \delta\ 8585\ ,\ \delta^{18}\ 846\ ;\ n_D^{21} : 1,474\ ;$$

1 k. d'alcool M et 5 gr. de catalyseur. Ébullition en vase ouvert, pendant 24 h. Six tours de fractionnement sous 760 et deux rectifications à basse pression donnent 179 gr. d'un produit :

E 215,7/16,3 ; E_{19} : 103,3/,8 ; F—66∞ (substance pâteuse vers —55°) ; δ 9155 ;
δ^{17} : 9030 ; n_D^{17} : 1,468 [1] ; P. R. M. : 51,71 ; pouvoir rotatoire : + 54,17.

Il n'y a guère de carvène non transformé : mais il y a 150 gr. de produit de tête et 140 de queue. Les dernières gouttes distillent vers 250°, en se décomposant légèrement pour donner des produits sentant l'aldéhyde formique.

L'analyse (2 opérations concordantes) prouve que la substance formée résulte de la fixation d'une seule molécule d'alcool au carvène. C'est ce que confirme nettement l'indice de brome : 2,03 Br. Le bromure formé, substance non décrite dans la littérature, cristallise difficilement : F = — 22∞ [2]. Le produit de fixation serait l'éther M. du terpinéol [3] :



En l'absence de catalyseur, la réaction a encore lieu, mais elle est bien plus lente. Après une semaine d'ébullition, le rendement est très faible et, malgré l'absence d'acide, le terpène est altéré (par polymérisation) [4] dans une grande mesure.

En opérant en tube scellé, pendant 30 heures à 110/20°, on n'obtient pas un rendement sensiblement plus fort qu'en vase ouvert. Le carvène se polymérise davantage. Il est surtout intéressant de constater qu'il n'y a pas fixation directe de deux molécules d'alcool ; du moins, il n'est pas possible d'isoler le produit di M. s'il a pu se former. Cette substance n'a pas encore été décrite dans la littérature.

---

(1) Actuellement, on mesure l'indice de réfraction n_α pour la raie de α l'hydrogène. En assurant la constance de la temp. au dizième de degré, on parvient à donner 5 décimales exactes. A la première occasion, nous mesurerons les constantes optiques dans ces conditions.

(2) L'action de l'iode est lente et peu nette, même à la lumière solaire. De même celle de l'acide trichloracétique.

(3) Rien ne prouve que la substance obtenue ici soit identique à l'éther M. du terpinéol préparé par la méthode Baeyer ou par l'action de $CH^3.OH$ sur le pinène α. Les E diffèrent de 4°. Il y a là une délicate question à trancher.

(4) *La polymérisation du carvène, sous l'influence de l'acide employé comme catalyseur, n'est pas étonnante, car on sait depuis longtemps que l'acide formique transforme le carvène en diterpène.



Un essai de porter $CH^3.OH$ sur l'éther M. du terpinéol. en vue d'obtenir indirectement cet oxyde double, échoue aussi bien en tube scellé qu'en vase ouvert [1]*.

Nous avons constaté que le carvène fixe également, en vase ouvert, une molécule de chacun des alcools suivants : E, P̄, P, Ā, octylique 2., benzylique, avec disparition d'une double soudure.

Pour l'alcool E, on a opéré sur 300 gr. de limonène, 700 d'alcool (absolu), 3 gr. de catalyseur. Ébullition pendant 36 h.; 4 tours de fractionn. et une rectification sous 20 mm. D'où 112 gr. d'une substance dont :

$$E\ 239/41\ ;\ E_{20} : 110∽\ ;\ F<-75\ ;\ \delta\ 897\ ;\ \delta^{16} : 883.$$

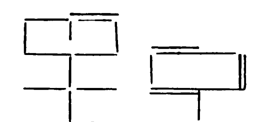
Les produits de tête sont peu abondants, contrairement à ceux de queue. Ceux-ci sont constitués surtout de polymères du carvène et de leurs combinaisons avec l'alcool, peut-être aussi, mais dans une faible mesure, des substances résultant de la fixation de deux molécules d'alcool au carvène lui-même.

Quant au produit E 239/41, l'analyse indique qu'il résulte bien de l'addition d'une molécule; c'est ce que confirme l'indice de brome [2]. On aurait donc l'éther E. du terpinéol, dont la structure est probablement celle-ci : . En prolongeant l'ébullition pendant 60 heures, on n'obtient pas un meilleur rendement, au contraire; les produits inutiles augmentent, mais non l'éther E. du terpinéol.

En faisant agir $C^2H^5.OH$ sur le produit mono-éthylique, en tube scellé (12 h. à 120,5°), il se forme une quantité considérable d'oxyde d'éthyle et il y a décomposition de la plus grande partie du produit de départ, sans fixation d'une seconde molécule d'alcool. Tout se passe donc pour $C^2H^5.OH$ comme pour $CH^3.OH$.

En partant d'alcool P̄, on a obtenu, avec un rendement de 30 % après 24 h. d'ébullition en vase ouvert, l'éther P̄ du terpinéol (E 245∽) : . L'opération n'ayant été exécutée qu'en tout petit, les constantes n'ont pas pu être déterminées avec précision.

Avec l'alcool Ā et surtout avec l'alcool octyl. 2., le rendement est moins satisfaisant, les réactions secondaires devenant prépondérantes [3] à cause de la haute temp. d'ébullition. Les produits obtenus ne sont pas distillables sous la pression de 760; l'éther caprylique du terpinéol, substance sirupeuse à temp. ordinaire, se décompose très sensiblement.



Avec l'alcool benzylique, il suffit de 2 heures d'ébullition pour maximer le rendement, qui ne dépasse guère 10 à 15 % en éther benzylique du terpinéol. Il faut une pression très basse pour que ce produit distille complètement inaltéré. Il n'a pas été possible de le purifier suffisamment [4] pour pouvoir déterminer son point de fusion.

Pour le glycol, le catalyseur utilisé est l'acide *p*. toluène-sulfonique. Après 5 h. d'ébullition, on obtient un produit d'addition solide et dont F = 100∽ (?). Il se décompose à l'ébullition sous la pression ordinaire.

---

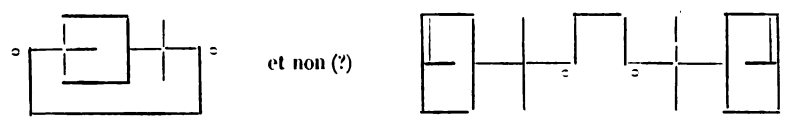
(1) On a réparti dans 7 tubes 51 gr. de produit de fixation monométhylique. Chauffage pendant 20 heures à 125°. La partie supérieure du liquide est jaune d'or; la couche inférieure, qui augmente de volume par refroidissement, est d'un beau vert jaunâtre. L'ouverture du tube est faite à — 20°. Pendant 1/2 heure, il y a dégagement d'un gaz combustible, dont le coefficient de solubilité dans l'eau correspond à l'oxyde de M (cf. note 3, p. 283). La réaction de Grignard avec CH^3I et Mg détermine l'ascension du mercure dans l'éprouvette; en ajoutant un peu de soufre et d'eau, on perçoit instantanément l'odeur très nette du mercaptan M. (Fait avec l'aide du professeur, que nous remercions). — Le fractionnement du contenu des tubes révèle que presque tout l'éther M du terpinéol s'est décomposé, donnant naissance à un hydrocarbure dont les constantes (δ^{17} : 853; n_D^{17} : 1,4817; F — 66∽) et la composition indiqueraient un isomère du carvène. L'indice de brome prouve que ce n'est pas du terpinène. La queue de distillation passe vers 330° et a comme constantes : δ^{17} : 928; n_D^{17} : 1,5179; PRM : 88 8; c'est du carvène polymérisé, du colophène (?), beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'alcool. Dissoute dans l'acide acétique et le chloroforme, cette substance donne par l'acide nitreux une coloration verte.*

(2) Le bromure, substance non encore décrite, n'a cristallisé que difficilement. F = — 30∽.

(3) Il y aurait lieu de reprendre ces opérations en recherchant minitieusement les meilleures conditions, notamment la durée optima. Si l'on ne chauffe pas assez longtemps, la réaction n'est pas aussi avancée qu'elle peut l'être; si l'on chauffe plus longtemps qu'il ne faut, non seulement les produits secondaires augmentent, mais on risque d'altérer la substance principale.

(4) La congélation fractionnée n'a pas donné de bons résultats, ni dans l'air liquide, trop froid, ni dans la neige carbonique.

L'indice de brome est à peu près nul (à —10° et à l'obscurité) (1). L'analyse en ° o C, H, O, bien que ne donnant pas de résultats très nets, indiquerait la fixation d'une molécule de glycol sur une et non sur deux de carvène. On aurait donc la substance :



Tous ces oxydes dérivés du carvène n'ont pas été signalés, sauf l'éther M. du terpinéol.

Diméthylallène α α (2). — *Ici il y a encore deux C_4 et deux doubles soudures, mais celles-ci sont voisines, ce qui aura pour effet d'accroître sensiblement le caractère de non-saturation.

Dès 1909, nous avons réalisé la fixation d'alcool M au di M. allène. On soumet à l'ébullition, pendant 18 h. en vase ouvert, un mélange de 20 gr. 7 de cet hydroc. avec 100 gr. d'alc. M et 0,1 gr. d'ac. camphre-sulfonique. A la distillation (colonne Young à 5 sections), on constate ce fait remarquable que tout passe entre 61 et 65°. La transformation du di M. allène est donc complète ou à peu près. On opère par l'eau la démixtion du produit intéressant. En rectifiant la portion précipitée, on obtient 29 gr. 5 de substance :

E 116/7,5 (3) ; δ^{17} : 1,208∽ ; n_D^{17} : 1,468∽.

L'indice de brome est ∽ nul ; mais, même à l'obscurité et à —10°, l'halogène se substitue, assez lentement, il est vrai. Comme le produit d'addition mono M. de l'isoprène, la substance obtenue ici est un peu soluble dans l'eau*. — A côté du corps principal, il semble s'être formé des produits secondaires : une certaine quantité d'un polymère du di M. allène et surtout une substance riche en O, peut-être une dicétone provenant de la fixation de 2 H^2O (cf. p. 270, l. 8) ? Cette étude devrait donc être reprise et approfondie.

L'opération a été reprise dans des conditions nouvelles, en vue d'éviter le plus possible l'altération de l'hydroc. au cours de la fixation : pas de catalyseur et ébullition seulement pendant 4 heures en vase ouvert.

En opérant en tube scellé, avec catalyseur, un chauffage de 100/10° pendant quelques heures suffit pour obtenir la fixation aussi complète que possible. Mais il y a encore des produits secondaires.

Suivant les conditions, il se forme, en faible quantité, un produit d'addition monométhylique, pour lequel 3 isomères sont possibles *a priori :*

ou bien, mais encore avec un mauvais rendement, un produit de fixation diméthylique, de structure

, plus probable que .

(1) S'il n'est pas nul, c'est probablement à cause de la présence d'un peu de carvène polymérisé.

(2) *Nous avons préparé cet hydrocarbure dioléfinique à partir du bibr. de tri. M. éth., obtenu en fractionnant son mélange avec les br. d'isoprène (voir § 6, n° 2, p. 313, note 46). — Le br. de tri M. éth. (δ 1,573 ; 220 gr.) est traité par KOH (180 gr.) alcoolique, en tubes scellés, pendant 3 heures à 115° (il n'est pas nécessaire de chauffer à 150°, comme il est indiqué dans la littérature). Après refroidissement, on peut ouvrir les tubes : il n'y a pas de pression. A la suite d'un fractionnement soigné, on obtient du di. M. allène α α (50 gr. 7) dont : E 40,4/1, 2 ; δ 7115 ; δ^{16} : 697 ; F — 120∽*. — Au sujet de la préparation et des propriétés, voir : Kukuričkin (Konstantin), *Žurnal russk. fiz.-chim. Obsc.* 35 (1903), p. 873/82 (di. M. allène sym.) ; Badische Fabrik, Patente Kl. 12°, Nr. 264008 [15. III. 1911. — 8. IX. 1913] ; Ostromysslenskij, *Ž.* 47 (1915), p. 1947/78, partim (diméthylallène α α). — Comme l'indique A. Harzer [*J. f. Gasbeleuchtung* 56 (1913), p. 750] cet hydrocarbure se trouve dans le gaz de houille.

(3) *La substance (E 117∽) forme donc un système azéotropique (E 63,7∽) avec l'alcool M (E 64,7) [cf. *Table*, liste 60]. Les circonstances de l'opération décrite illustrent d'une manière lumineuse le danger qu'il y aurait de ne pas tenir compte de l'az. dans l'interprétation d'une réaction chimique d'après l'allure de la distillation fractionnée d'un mélange imparfaitement connu. Dans le cas actuel, le produit dérivant du di M. allène eût pu échapper complètement ! (cf. ce qui se passe dans le cas de l'isoprène, p. 283).* Donc, la méconnaissance de l'az. peut non seulement faire décrire de soi-disant nouvelles substances, qui ne sont que des mélanges de corps déjà connus (comme le prouvent les erreurs de Vaubel, de Zelinskij et de tant d'autres chimistes), mais encore et inversement faire passer inaperçus de nouveaux individus chimiques.



Nous n'avons pas résolu l'intéressante et délicate question de savoir quels sont les isomères qui se forment effectivement. Il y a là une lacune à combler [1].

Avec l'alcool E, on peut de même fixer deux molécules pour obtenir l'oxyde double. L'opération n'a été faite qu'en petit : 7 gr. 3 d'hydrocarbure, 30 gr. d'alcool (absolu), 0,2 gr. de catalyseur. Chauffage, en tube scellé, pendant 36 h. à 120°. Le produit bout vers 160/5°. Le diméthylallène se polymérise en grande partie et il se forme beaucoup de produit monoéthylique. Il y a éthérification sensible de l'alcool et une partie de l'eau formée semble se fixer sur l'hydrocarbure.

L'alcool benzylique se porterait sur le di M. allène au bout de moins d'une heure d'ébullition en vase ouvert ; mais le di M. allène se polymérise à tel point qu'il est bien malaisé d'isoler le produit d'addition [2].

Un cas particulièrement intéressant est celui de la fixation du glycol. La substance formée est sirupeuse. Son indice de brome est nul ou à peu près [3]. Cet oxyde se laisse distiller sans décomposition (E 135∞). L'analyse centésimale en C, H, O concorde assez bien avec la structure. La stabilité s'expliquerait par la présence d'une chaîne pentagonale.

Tous ces dérivés du di M. allène n'ont pas encore été signalés.

La conclusion de cette étude (provisoire) serait que la contiguïté des deux doubles soudures accroît le caractère de non-saturation et l'aptitude à la fixation d'alcools.

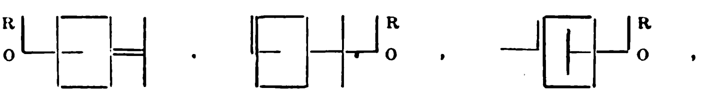
Il y aurait lieu d'opérer sur le *di M. butadiène* βγ, le *sylvestrène* et le *carvestrène :*



A cause de sa symétrie et malgré ses deux C_4, la première de ces substances présentera peut-être moins d'aptitude à la fixation que l'isoprène ; le carvestrène aura probablement un caractère de non-saturation un peu plus accentué que le sylvestrène.

g) *Deux doubles soudures.* — Trois carbones quaternaires.

Terpinolène [4]. — En vase ouvert, la fixation d'une moléc. d'alcool M à cet hydrocarbure est complète après 18 h. d'ébullition. L'aptitude du terpinolène à s'additionner un alcool paraît donc supérieure à celle même du carvène. Cette remarque confirme ce que nous avons dit antérieurement au sujet de l'influence des C_4 sur le caractère non-saturation. Le produit d'addition semble être de l'éther M du terpinéol, qui serait identique à l'oxyde obtenu en partant de carvène ; des trois structures :



c'est donc la seconde qui serait réalisée. Mais le produit se purifie plus difficilement que dans le cas du carvène. Nous avons obtenu 25 gr. : E 214/8°, ƌ 925 [5].

Avec les alcools octyl. 2., benzylique, ainsi qu'avec le cyclohexanol, il n'est pas douteux qu'il y ait également fixation d'une molécule, mais le terpinolène se polymérise dans une grande proportion au cours de l'opération et il semble qu'il se forme assez bien d'oxyde double. D'où la difficulté extrême d'obtenir dans un état de pureté satisfaisante la substance d'addition, que nous n'avons pu caractériser [6].

Avec le glycol, la fixation se fait en quelques heures. Le produit est solide ; son F, peu net, semble

(1) Un beau sujet de thèse !

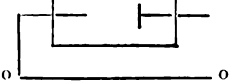
(2) Cet essai sommaire, fait sur 4 gr. d'hydroc., n'ayant pas donné de résultat bien net, l'opération devrait être reprise en grand et dans des conditions variables. La difficulté consiste à éviter l'altération de l'hydrocarbure au cours de la fixation.

(3) S'il ne l'est pas tout à fait, c'est probablement, comme ailleurs, que le produit est souillé d'un polymère (non-saturé) du di M. allène.

(4) Nous avons utilisé, pour les différentes opérations, 355 gr. de terpinolène (E 183,2/5,5 ; ƌ 872), provenant d'un produit Schuchardt, rectifié par de nombreuses distillations.

(5) Le produit de queue est très abondant, mais il ne semble guère contenir de quantité appréciable d'oxyde double.

(6) Nous comptons reprendre les opérations ; il est possible, en effet, que de patientes distillations fractionnées, sous une pression convenablement choisie, permettront d'isoler le produit.

voisin de 100°. Le produit, qui n'absorbe pas de brome, à —20 et à l'obscurité, serait identique à celui que donne le carvène. La structure  devrait donc être écartée.

Il faudrait soumettre à l'expérimentation le *tétra M. allène* ⊨╝. Le voisinage des deux doubles soudures est une circonstance propice à une non-saturation accentuée ; mais la symétrie de structure lui est défavorable. Somme toute, il est probable que cet hydrocarbure se comportera comme le terpinolène.

Conclusion générale. — **Si l'on se sert, comme catalyseur, d'acide sulfonique, les hydrocarbures oléfiniques résistent plus ou moins bien, suivant leur degré de non-saturation, au phénomène de polymérisation. L'acide sulfurique ne peut être employé que dans quelques cas, la plupart du temps, il détruit l'hydrocarbure.*

L'existence de deux carbones quaternaires à côté de deux doubles soudures parait suffisante pour qu'il y ait fixation d'alcool M. (Les autres alcools se portent aussi facilement sur l'hydrocarbure, grâce à la plus haute température.) La condition ne parait pas nécessaire, comme le prouve notamment le cas du camphène, qui ne possède, à côté de deux carbones quaternaires, qu'une seule double soudure. Si les deux doubles soudures sont contiguës (cas du diM. allène αα) ou s'il y a trois carbones quaternaires (cas du terpinolène), il peut y avoir fixation de deux molécules d'alcool ; mais il se forme en même temps un oxyde simple et le rendement est défectueux. — Le glycol, alcool bivalent, se porte sur une ou deux molécules d'hydrocarbure dioléfinique, suivant les cas* (1).

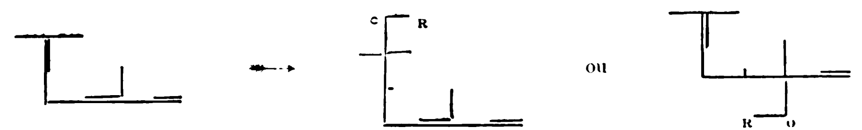
**L'hydroxyle se porte de préférence sur un carbone quaternaire.*

*Dans certains cas, le catalyseur éthérifie l'alcool et, si l'hydrocarbure oléfinique a un caractère de non-saturation suffisamment accentué, une partie de l'eau formée peut s'y fixer.**

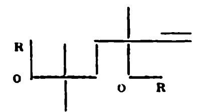
La fixation d'alcools sur des hydrocarbures non-saturés (2) *est plus difficile que celle des phénols et aussi*

---

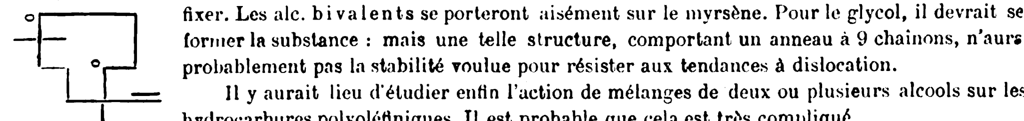
(1) Il conviendrait d'étudier maintenant la fixation d'alcools sur des hydroc. trioléfiniques. Une substance toute indiquée à cet effet est le *myrsène*, qui possède deux C_4. Si nous pouvions nous permettre une prévision, nous dirions : En vase ouvert, une molécule de cet hydroc. fixera très rapidement une mol. de la plupart des alcools monovalents, pour donner des oxydes :



Pour les alcools peu volatils, il pourra y avoir fixation de deux moléc.; de même pour les premiers alcools, si l'on opère à temp. suffisamment élevée, en tube scellé ; on obtiendra ainsi des oxydes doubles, non-saturés :



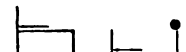
La fixation de 3 mol. d'alcool sera probablement impossible ou très malaisée ; l'utilisation d'un catalyseur énergique, tel que H^2SO^4, altérera sans doute la substance avant qu'une 3e moléc. d'alc. ait eu le temps de se fixer. Les alc. bivalents se porteront aisément sur le myrsène. Pour le glycol, il devrait se former la substance : mais une telle structure, comportant un anneau à 9 chainons, n'aura probablement pas la stabilité voulue pour résister aux tendances à dislocation.



Il y aurait lieu d'étudier enfin l'action de mélanges de deux ou plusieurs alcools sur les hydrocarbures polyoléfiniques. Il est probable que cela est très compliqué.

(2) *Nous avons soumis, à l'action de différents alcools, d'autres substances non-saturées que des hydrocarbures. Signalons quelques cas.

Le géraniol $C^{10}H^{18}O$ renferme, comme le limonène, deux doubles soudures en position 1. 5 et deux C_4 :



Nous avons soumis à l'ébullition, 48 h. en vase ouvert, un mélange de : 77 gr. géraniol (E 228,3/31 ; δ 893)

que celle des mercaptans (voir § 3). *Néanmoins, on peut la considérer comme fournissant une importante méthode de préparation d'oxydes tertiaires* (★).

§ 3. — Fixation de mercaptans [cf. liste **263**, p. 155] (1).

Th. Posner (2) a constaté, le premier, qu'en général les mercaptans se fixent aux oléfines pour donner des sulfures. Cette propriété, que nous avons retrouvée (3) (sans avoir eu connaissance

---

200 gr. alc. M, 2 gr. ac. camphre-sulf. Il se forme, par éthérification de la substance non-saturée, 50 % d'éther M. du géraniol (E 205∞; ƌ 880∞). Ce corps : , qui absorbe 4 Br est peu stable : à l'abri de l'air, il se polymérise complètement en quelques années. Il se forme en outre un peu de produit de fixation (E 226∞) de l'alc. M à cet oxyde non-saturé.

Il était intéressant d'examiner ce que donnerait l'action directe de l'alcool M sur l'*éther M. du géraniol*. Nous avons préparé cette substance par les méthodes indiquées par les formules :

$$R.CH^2 \boxed{Cl \quad Na} OCH^3 \quad , \quad R.CH^2O \boxed{Na \quad I} .CH^3.$$

Le produit est purifié par distillation sur Na. Avec l'acide nitreux en sol. $CHCl^3$ acétique, on obtient, mais assez difficilement, une coloration verte. De l'éther M. du géraniol [21 gr. : E 205/8, ƌ 8678] soumis à l'ébullition, pendant 48 h. en vase ouvert, avec l'alcool M, fixe cet alcool, mais avec un très mauvais rendement. En tube scellé (12 h. à 120/30°) l'opération réussit un peu mieux, mais l'addition n'est pas encore bien nette. Il y aurait lieu de reprendre la question. Quel est celui des deux isomères possibles qui se forme? Obtient-on un mélange des deux? *

Nous avons préparé les éthers É et P du géraniol. Les temp. d'ébullition sont resp. 220 et 235°∞ : les densités 880 et 890∞.

Un essai sommaire fait (en 1917) sur le *linalool*, alcool tertiaire , a suffi à montrer que cette substance dioléfinique s'additionne directement une molée. d'alcool M, sans qu'il y ait éthérification préalable bien sensible. Toutefois le rendement est peu satisfaisant.

* Le *safrol*, éther allylméthylénique de la pyrocatéchine : ne fixe l'alcool M, ni en vase ouvert (48 h.), ni en tube scellé (24 h. à 130/40°). Cet oxyde non-saturé se retrouve intact, ce qui prouve sa grande inaltérabilité relative.* Même H^2SO^4 agissant en tube scellé (2 h. à 100°), ne détermine guère la fixation. Cette inaptitude s'est montrée également pour le cas des alcools P et isoamylique.

Suivant Schimmel Co. (avril 1905), on peut obtenir, mais indirectement, les produits d'addition des alcools M, É, Ā à l'*isosafrol* (3. 4. dioxyméth. - propénylphénol) C^6H^3. Ces substances sont huileuses et l'on aurait respectivement :

E_{760} : 248/56 (décomp. part.) ; E_5 : 110/2; ƌ15 : 1,1116. — $E_{3,5}$: 110/1 ; ƌ15 : 1,0796. — $E_{3,5}$: 136/7; ƌ15 : 1,0258.

L'*anéthol* (p. propényl. φ. M. éther) fixe l'alcool méthylique [Schimmel Co., non publié].

(★) Le groupe NH^2 se comportant souvent à peu près comme OH, il serait intéressant d'examiner si les *amines* sont aptes comme les alcools à se fixer sur des hydrocarbures oléfiniques. D'après les quelques essais sommaires que nous avons faits, la réponse serait négative. Ainsi, la propylamine ne se fixe pas au tri. M. éth. [*959*], même en tube scellé. De même, on ne constate aucune addition dans les systèmes suivants (traités en vase ouvert) : aniline et pinène α [*969*] ou camphène [*970*] ou carvène [*974*], di. M. aniline-carvène [*977*], M. aniline-carvène [*978*].

(1) Il est utile que nous signalions, en quelques mots, les recherches faites sur la manière de se comporter des mercaptans vis-à-vis d'autres fonctions chimiques à doubles liaisons. Nous comptons du reste approfondir bientôt cette intéressante question.

L'action de mercaptans (É-, benzyl-, φ-, etc.) sur des cétones non-saturées a été étudiée par Baumann, Autenrieth, Posner, Ruhemann et par d'autres chimistes. Tantôt, H^2O s'éliminant, on obtient, par condensation, des mercaptols, qui par oxydation donnent des sulfonals [voir : *Ber.* 31 (1898) ; 32 ; 33 ; 34 (1901) II, p. 1395/1405 (Posner) ; 35 (1902), p. 493/510 (P.) p. 799/816] ; tantôt (et c'est le cas qui nous intéresse) il y a simple addition et l'oxydation ultérieure donne des sulfones. Th. Posner [*Ber.* 37 (1901) II. art. 76, p. 502/10 (d. I ; r. 26. I); cf., pour les détails expérimentaux, S. Wermer, *Inaug.-Diss., Schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone*, Greifswald 1903] fixe le merc. É aux c. suivantes : éthylidène-ac., benzal-

Voir notes (2) et (3) à la page suivante.

du travail de l'éminent chimiste), fournit une *méthode de préparation de sulfures;* elle est d'application particulièrement pratique dans le cas des thiophénols.

Nous verrons que cette action est en général moins aisée que pour les phénols (§ 1), mais tout de même beaucoup plus facile que pour les alcools (cf. § 2), dont le caractère négatif est bien moins accentué que celui des sulfhydrates.

Suivant POSNER, la fixation des mercaptans aux hydroc. oléfiniques ne se ferait en général que sous l'influence catalytique d'acides; le mieux serait d'employer l'acide acétique en solution sulfurique (4). H^2SO^4 est ajouté à froid à la solution acétique du merc. et de l'hydroc. Mais quelquefois (POSNER cite le cas du φ. butadiène, du styrolène et du cyclopentadiène) l'acide n'est pas nécessaire [(2) p. 649]; parfois aussi (notamment pour l'hexylène et le diallyle) il serait nuisible. Les alcalis et Cy K n'auraient pas d'action catalytique.

Nous ne sommes pas tout à fait d'accord avec POSNER. Car, contrairement à ce qui a lieu pour les phé-

---

pinacoline, benzalpropiophénone, allylac., allylacétophénone, M. hepténone, et il étudie l'influence de la position de la double soudure par rapport au groupe cétonique; il traite aussi des c. dioléfiniques : dibenzaldi. É. c., cinnamylidène-ac., cinnamylidène-acétophénone. — Siegfried RUHEMANN réalise l'addition à l'aide de pipéridine [*J. Ch. Soc. Tr.* 87 I (1905), art. 5, p. 17/25; *Proc.* 1904, p. 251] pour la benzylidène-ac., la cinnamylidène-acétophénone (relativement à laquelle il corrige certaines erreurs de POSNER), la dibenzylidène-ac., etc., et à l'aide de Zn Cl^2 [*l. c.*, art. 57, p. 461/8; *Proc.*, p. 123] pour l'addition de merc. Ā à la benzylidène-acétophénone.

La fixation de mercaptans à des acides non-saturés a été étudiée par POSNER [*Ber.* 40 (1907) IV, éd. 08, art. 690, p. 4488/94 (d. Greifw., XI. 07; r. 26. XI. 07). *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. V. Über die Addition von Mercaptanen an ungesättigten Säuren.* N. B. : La partie expérimentale est due à Robert BAUMGARTH. Pour la description d'essais infructueux de fixation, voir : B., *Inaug.-Diss.*, Greifswald, 1907] qui a réalisé la fixation d'É. merc. et de φ merc. à l'acide acrylique ‖‗Γ (représentons COOH par Γ). L'existence du radical φ en position β par rapport au carboxyle est favorable à la fixation; ainsi l'action est très rapide sur l'ac. cinnamique (φ- acrylique, nulle sur les acides furfuracryl., α M.- et α É. cinnamiques :

C^4H^6O—‖—Γ , R—‖(—φ)—Γ

Mais pour l'acide α. φ-cinnamique (ou stilbène-carbonique) φ—‖(—φ)—Γ, le phénomène est rapide. De plus, suivant POSNER, *le groupe carboxyle serait favorable à la fixation* puisque (voir texte) le stilbène lui-même ne fixe pas de mercaptan. Mais, suivant nous, si l'introduction de COOH facilite l'addition, c'est surtout sinon uniquement parce qu'elle rompt la symétrie, toujours défavorable à la réactivité. — Le groupe RS entre en position β par rapport aux carboxyle. Les composés d'addition étant instables, POSNER ne les étudie que sous la forme d'alkylsulfones, qu'ils donnent par oxydation.

Notes (2) et (3) de la page précédente.

(2) POSNER (Theodor). — *Ber.* 38 (1905) I, art. 101, p. 646/57 [R. 20. I]. *Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.* — *N. B.* La partie expérimentale est de TSCHARNO (Jonasch-Scholom). — Pour la description des essais de fixation infructueux, voir T., *Über das Verhalten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen gegen Mercaptane,* Diss. Greifswald 1904 (43 p. in-8°). Ces auteurs travaillent en très petit et n'utilisent que de 3 à 10 gr. d'hydroc. et la quantité équimoléculaire simple ou double de mercaptan.

(3) C'est au cours de nos recherches sur la distillation des mélanges d'hydrocarbures et de mercaptans que nous constatâmes la réactivité de ces systèmes quand l'hydrocarbure est oléfinique. Nous profitâmes alors de l'occasion qui s'offrait ainsi à nous d'étudier la fixation. Et ce n'est qu'après avoir obtenu la plupart de nos résultats (1917), que le travail de POSNER vint à notre connaissance. Le lecteur comprendra que nous n'ayons pas approfondi cette étude, purement incidente, et il nous excusera de ne fournir que de brèves et incomplètes indications. Nous comptons reprendre prochainement la question, en vue de l'approfondir et d'apporter des données complémentaires.

(4) C'est le catalyseur que KOENIGS utilisa, 15 ans auparavant, pour fixer les phénols sur les hydrocarbures non-saturés (cf. § 1). Mais les cas sont tout différents. Du reste, nous avons vu (§ 1, 2) que le mélange acétique-sulfurique agit trop violemment et altère l'hydrocarbure souvent dans de grandes proportions. C'est ce que POSNER signale pour le cas du styrolène, et c'est à cette occasion qu'il constate qu'on peut parfois se passer de catalyseur.

nols et pour les alcools (cf. § 1 et 2), *nous n'avons constaté aucun cas où l'acide serait indispensable* (5). Il arrive, il est vrai, qu'un acide, notamment l'ac. camphre- ou toluène-sulfonique, soit **utile** (ce serait le cas des terpènes : camphène, menthène, pinènes α et β, carvène, phellandrène α?, terpinolène?), mais l'accélération résultant de son intervention, lorsqu'elle est sensible, n'est jamais bien grande, même avec le mélange acétique-sulfurique. Conformément à ce qu'indique POSNER, pour certains hydrocarbures (styrolène, cyclohexène, cyclohexadiènes 1.3 et 1.4) nous avons observé que l'acide ne joue **aucun rôle**, c'est-à-dire ne modifie pas sensiblement la vitesse de la réaction, ou même parfois (propylène, P. éth., tri M. éth. (6), stilbène, diallyle, isoprène, di M. allène) qu'un milieu acide est nuisible (7).

Les produits d'addition (sulfures) sont, comme les mercaptans du reste, presque tous très oxydables. Ces substances n'ont pas été obtenues par POSNER à l'état de pureté. Il les oxyde, par MnO^4K, ce qui fournit deux atomes d'oxygène intervenant, des sulfones. C'est sous cette forme que sont étudiés les produits d'addition (8), que l'auteur obtient avec le mercaptan E, le thiophénol et le benzylmerc. (mercaptométhylbenzol). Au contraire, nous étudions les sulfures tels quels, sans en dériver les sulfones. C'est sur les mêmes sulfhydrates que nous avons travaillé, mais nous avons fait en outre quelques opérations avec le mercaptans P et $\bar{B}$; et, à part quelques cas, nous avons utilisé d'autres hydrocarbures que le professeur de Greifswald.

POSNER ne chauffe pas les mixtures qu'il traite et il abandonne les réactions à elles-mêmes, pendant des semaines, voire même pendant des mois. Nous commençons toujours par examiner si la réaction marche à froid, plus ou moins rapidement, puis, comme pour le cas des alcools, nous chauffons jusqu'à ébullition, soit sous la pression ordinaire, soit en tube scellé. Mais comme il y aurait lieu de craindre, en vase ouvert, une vive oxydation des mercaptans et des sulfures (9), nous évitons toujours le contact de l'air, grâce à un lent courant de gaz inerte, le plus souvent d'hydrogène (10).

L'aptitude à la fixation des mercaptans que possèdent les doubles soudures peut être influencée par différentes circonstances. Par exemple le noyau benzénique ne se comporte pas comme les chaînes ouvertes. Pour les mercaptans, bien plus encore que pour les alcools, nous avons constaté que la **symétrie** de l'hydrocarbure est une circonstance très défavorable à la fixation. Par contre, l'existence et le nombre de **carbones quaternaires** n'aurait plus la même importance.

L'*éthylène* ne fixe pas de mercaptan et le *propylène* n'en fixe guère non plus, probablement, dit POSNER [(2), p. 649], parce que ces gaz sont peu solubles dans les milieux. Nous avons vérifié que l'éth. ne fixe pas le **benzylmerc.**, soit en l'absence d'acide, soit en la présence d'ac. camphre-sulf. La symétrie doit y être pour quelque chose. Quant au propylène, en le faisant barbotter dans du benzylmerc. chaud, nous avons obtenu le sulfure de benzyle et de P (ou, moins probablement, d' $\bar{P}$?) :



(E 235∞) .

Cette substance se présente sous l'aspect de petits cristaux brillants. Il serait désavantageux d'utiliser un acide. En tous cas le rendement est très défectueux.

Le *stilbène* φ φ [(2), p. 652] et le di φ. *butadiène* φ φ montrent la même inertie (11) que l'éth., dans les conditions les plus diverses [(2), p. 655]; d'où POSNER croit pouvoir conclure que, comme

---

(5) Il n'est pas prouvé, évidemment, qu'il en soit toujours ainsi. Il se peut que POSNER ait raison dans certains cas que nous n'avons pas vérifiés.

(6) C'est probablement la raison pour laquelle POSNER ne parvient pas à fixer le mercaptan ordinaire sur le tri M. éth. en présence du mélange acétique-sulfurique. Nous n'avons pas refait cet essai dans les mêmes conditions (toutefois une vérification ne serait pas dépourvue d'intérêt); mais nous avons constaté qu'en l'absence de toute substance étrangère, la réaction est rapide à l'ébullition.

(7) Nous voulons dire qu'il entrave **directement** la réaction. Car toujours un acide est **indirectement** nuisible : il altère, en effet, les hydrocarbures non-saturés, qu'il polymérise plus ou moins, suivant leur nature.

(8) Nous ne formulons que les sulfures. Il suffira de remplacer S par SO^2 pour les sulfones.

(9) Il ne semble pas que les monosulfures se transforment, en quantités appréciables, en disulfures.

(10) Cf. p. 276, note 2.

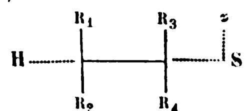
(11) Toutefois, à l'ébullition, le *stilbène* fixe, mais avec une extrême lenteur, le **benzylmercaptan**. Le produit φ φ φ S (?), dont nous n'avons obtenu qu'à peine ½ gr., est peu fusible et se décompose à l'ébullition sous 1 atmosphère. Un acide semble nuire à la réaction.



dans d'autres genres d'addition, le radical phényle serait défavorable à l'addition. Comme on le verra, avec un seul φ la fixation est encore possible quoique malaisée (cas du *styrolène* et du φ. *butadiène*). Mais, selon nous, POSNER n'interprèterait pas bien les phénomènes : ce qui rend la réaction difficile ou impossible, ce ne serait pas tant l'existence de deux φ, considérée en elle-même, que la symétrie qui en résulte pour la structure moléculaire. Cette hypothèse se confirme dans la suite.

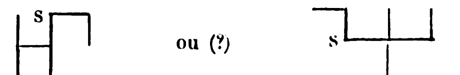
A part les exceptions signalées, la fixation a lieu aussi bien pour les oléfines solides que liquides.

En général, *les mercaptans aromatiques sont encore plus actifs que les sulfhydrates aliphatiques* (L.). Mais la manière de se comporter des phénols [cf. § 1] amène à la question de savoir si la fixation des thiophénols aux oléfines ne se ferait pas suivant la manière du phénol (c'est-à-dire à un hydrogène du noyau). Or, l'analyse des produits d'oxydation révèle que l'*addition des thiophénols donne lieu à des sulfures, comme celle des mercaptans aliphatiques* (POSNER) :



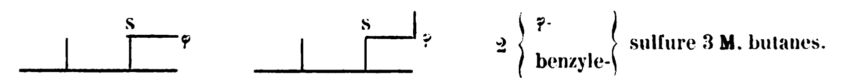
Il pourrait, dans la plupart des cas, se former deux isomères. S'inspirant de la règle de Markovnikov pour la fixation des hydracides [12], POSNER [(2), p. 648] croit démontrer, mais indirectement [13], que *RS se fixerait sur le carbone le plus hydrogéné*. Toutefois, l'auteur ne donne cette règle que sous toutes réserves; et selon nous ce doute est justifié, car le moins qu'on puisse dire est qu'elle comporte des exceptions. Si elle était vraie, on en conclurait que les carbones quaternaires n'ont plus la même importance que dans le cas de la fixation d'alcools (cf. § 2).

Suivant POSNER, le *tri M. éth.* [*l. c.*, p. 50] refuserait, dans les circonstances les plus diverses, de s'additionner le merc. É. Cela est tout à fait inexact. En faisant bouillir le mélange de ces deux substances en proportions moléculaires et en l'absence de catalyseur, on constate que la temp. monte rapidement et dépasse bientôt 140°. Au bout de 15 minutes d'ébullition, le rendement en produit d'addition atteint 40 %. Il se forme un s. E-Ā ou peut-être le s. E-Ā. 3, substance non encore signalée [14] :



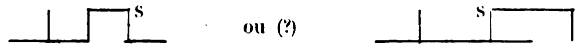
Elle bout à 150°. Nous avons constaté nettement que l'acide est nuisible à la réaction. — Le merc. P se fixe encore un peu plus rapidement que le précédent. Le sulfure P-A qui en résulte bout vers 175°.

POSNER [(2), p. 650] fixe sur la même oléfine le thiophénol et le benzylmerc., pour lesquels on obtient un bon rendement, même avec l'amylène brut; d'où résulteraient les s. de tri M. É et de phényle ou de benzyle (* F 32 ; * F 58,5) [15] :



Nous avons vérifié que la fixation de benzylmerc. est très aisée. Il suffit d'une ébullition d'une heure à 100° pour que la réaction soit presque complète.

L' *P. éth.* fixe le merc. E. Si l'on opère en vase ouvert (vers 25°), le rendement n'atteint pas 20 % après 3 heures d'ébullition. En tube scellé, à 80/90°, la réaction est achevée au bout de quelques heures. On obtient un produit



bouillant un peu au-dessous de 150°. L'acide *p.* toluène-sulfonique semble retarder un peu la fixation.

---

(12) On sait que, suivant cette règle, l'halogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné.

(13) En effet, les sulfones obtenus à partir des dérivés halogénés (par la méthode générale de Otto) diffèrent considérablement (notamment en ce qui concerne les points de fusion) des sulfones résultant de l'oxydation des produits de fixation des mercaptans aux hydrocarbures.

(14) Ce sulfure a une odeur plus tenace que celle du mercaptan É et, selon nous, bien plus désagréable encore. Cette remarque s'applique à beaucoup de cas analogues. Mais les sulfures ne seraient pas toxiques, tandis que les sulfhydrates (nous avons pu le constater) sont très dangereux et produisent des troubles divers.

(15) *F désigne le point de fusion du sulfone.



Le *M. P. éth. sym.* , qui est un hexylène, a fixé aisément le benzylmerc., donnant un produit que nous n'avons pas pu identifier, vu sa faible quantité; ce serait .

Le *cyclohexène* s'additionne les éléments du merc. B à l'ébullition; la réaction est sensible (16), mais le rendement est mauvais, la polymérisation de l'hydroc. se faisant au cours de la fixation. — Le benzylmerc. agit aisément; quelques heures d'ébullition donnent un rendement de 30 %. On obtient le s. de benzyle et de cyclohexane , substance non encore signalée. Elle est solide à temp. ordinaire et se décompose partiellement à l'ébullition sous 760. L'acide camphre-sulfonique ne joue aucun rôle.

Sans catalyseur, le *styrol* s'additionne complètement, en une dizaine de jours, le thiophénol : on obtient le sulfure de φ. É et de φ : , dont la structure est établie par POSNER [(2), p. 651/2] en faisant agir HBr sur le sulfone. A l'ébullition nous avons constaté la fixation au bout de quelques heures. Le produit bout vers 175° sous 12 mm. L'acide ne joue aucun rôle. Avec le benzylmerc., on obtient, dans les mêmes conditions, le s. É et benzyle ou peut-être , substances non encore signalées.

Le *méthovinylbenzène* s'additionne le thiophénol, comme le benzylmercaptan, au bout d'une semaine (en présence de catalyseur) [(2), p. 652]. On obtient, les M. φ. É { φ- / benzyle- } sulfures

(* F 94).

La *dihydronaphtaline* fixe, au bout de deux mois, une molécule de thiophénol, pour donner le sulfure de φ et de tétrahydronaphtaline (* F 139) :

Il est probable que l'*indène* se comportera à peu près comme la dihydronaphtaline.

Le *menthène* donne [(2), p. 654/5], au bout d'une semaine, avec le thiophénol, le sulfure de φ et de hexahydrocymène :

En l'absence de catalyseur la réaction est moins rapide; toutefois, elle est encore sensible, même à froid (17). Il en est de même dans le cas de benzylmercaptan.

Il est probable que le *carvomenthène* se comportera comme son isomère.

Le benzylmercaptan se fixe au *pinène* et le thiophénol au *sabinène* [cf. § 2, p. 281]; mais le produit, qui paraît le même dans les deux cas, ne peut cristalliser [p. 653].

Au bout d'une semaine, la fixation de thiophénol ou de benzylmercaptan au *camphène* [cf. § 2, p. 279] est complète et POSNER [(2), p. 653/4] obtient ainsi, en admettant la formule de Semmler pour le camphène, le sulfure de φ et de dihydrocamphène β et son homologue (* F 127).

Nous avons constaté que l'ac. camphre-sulf. accélère, mais un peu seulement, la fixation aux *pinènes* et au *camphène*. L'addition de thiophénol à ces deux hydroc. est rapide à l'ébullition et le rendement obtenu est à peu près théorique. — Nous avons fixé le benzylmerc. aux deux *pinènes*. Les produits sont sirupeux et semblent les mêmes dans les deux cas; mais la variété β n'a pas donné de rendement aussi élevé que l'isomère α, à cause probablement de l'impureté du β utilisé.

Suivant POSNER [(2), p. 649], *si l'on a affaire à une dioléfine, on constate le plus souvent que les deux doubles soudures se contrarient mutuellement.* Des 15 dioléfines traitées par cet auteur, il y en a deux seule-

(16) C'est en étudiant la distillation du système que nous avons découvert la réaction. Elle est suffisamment sensible pour écarter la question de l'az., mais elle n'est pas vraiment rapide, comme il a été dit par erreur [1673].

(17) Mais non énergique : erreur de [1677].

ment (18), le limonène et le cyclopentadiène, qui s'additionnent deux molécules de mercaptans, pour donner des disulfures. Avec le thiophénol, le *cyclopentadiène* donne [(2), p. 655,6], sans catalyseur, au bout d'une semaine, le di φ. sulfure-cyclopentane (I) (*F 232,5).

(I) ; (II).

Fixant le même mercaptan, le *limonène* (gauche) donne avec catalyseur [(2), p. 657], au bout de deux mois, le di φ. sulfure-hexahydrocymène (II) (*F 236,5).

Nous avons constaté qu'il est à peu près impossible de fixer sans catalyseur 2 mol. de merc. É au carvène; avec l'ac. camphre-sulf. la réaction acquiert une vitesse sensible si l'on opère vers 80° (en tube scellé). Le rendement est mauvais, autant en mono- qu'en disulfure. Le premier bout vers 160/70° (?). — Avec le merc. B̄, la fixation est plus aisée et l'on obtient une substance solide, se décomposant à l'ébullition et dont la structure serait :

ou (?)

Ces substances n'ont pas encore été signalées. — Le benzylmerc. se porte aussi sur le carvène ; il suffit de 6 h. d'ébullition pour obtenir, avec un rendement satisfaisant, le disulfure. Ce produit est peu fusible et se décompose nettement à l'ébullition, même sous pression très réduite.

Pour les dioléfines, le rendement en monosulfure serait moins bon que quand il n'y a qu'une seule double soudure. C'est ce qui a été vérifié par Posner et par nous-même dans beaucoup de cas. Ce fait est à comparer à ce qui a lieu dans la fixation d'alcools (cf. § 2).

Avec le thiophénol, le φ. *butadiène* donne [(2), p. 655], sans catalyseur, le sulfure de φ et de φ. buténylc (*F 110).

Il était intéressant de voir si les *R. hexadiènes* et les R. heptadiènes se comporteraient comme le cyclopentadiène. Nous avons étudié l'action pour les dihydrobenzols 1.3. et 1.4. Ils fixeraient aisément le merc. B̄. L'action, déjà sensible à temp. ordinaire, devient très rapide à l'ébullition; elle semble un peu moins aisée pour la variété 1.4., plus symétrique. Avec le diène 1.3., par exemple, on obtient le s. de cyclohexène et d'B̄, substance non encore signalée. Peut-être une action très prolongée permettrait-elle d'obtenir le disulfure? En tous cas l'acide ne jouerait aucun rôle. Avec la chaîne pentagonale, il y a, on l'a vu, fixation aisée de 2 mol. de merc. Comment l'anneau heptagonal, moins stable, se comportera-t-il?

Pour le *diallyle* et le *tétra M. allène*, la fixation est à peu près impossible, suivant Posner. Il obtient de si petites quantités de produits d'addition, qu'il n'a pu en faire l'analyse. Nous croyons qu'en l'absence d'acide le *diallyle* fixe le benzylmerc. Nous avons opéré seulement sur 1 gr. 3 d'hydroc. Le produit, dont nous n'avons obtenu qu'une fraction de gramme, n'a pu être identifié; mais il consiste probablement en monos. de benzyle et de B. éth. *n.* (?), substance non encore signalée. — De même avec le merc. P, l'action est sensible à froid au bout de plusieurs jours; à l'ébullition elle est rapide. Le produit, qui n'a pas été identifié, serait le s. P-B. éth. : ou, moins probablement, .

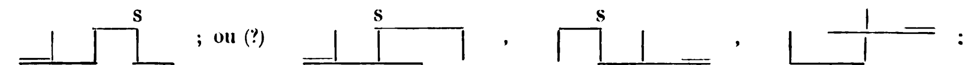
Nous n'avons pas eu l'occasion d'opérer sur le *tétra M. allène*.

La paresse de ces deux hydrocarbures est due bien certainement à la symétrie de leur structure molé-

(18) Les mercaptans se comportent, à ce point de vue, tout autrement que l'hydroxylamine.

culaire ; à côté de cette circonstance, la position relative des doubles soudures et l'existence de C_4 semblent n'avoir qu'une influence négligeable. Il est probable que l'*allène*, le *divinyle*, le *di M. butadiène* β γ (diisopropényle) ne fixeront pas très facilement, même une seule mol. de merc., surtout de ceux de la série aliphatique.

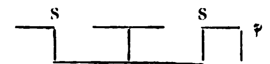
Il est vrai que pour le *dipropényle* (ou 2. 4. hexadiène) ———————, qui est également symétrique, POSNER réalise la fixation, mais le produit obtenu est très impur. Il en est de même pour l'*isoprène* —|——. Dans les deux cas, l'analyse semble indiquer, dit cet auteur, la formation de monosulfures. En l'absence de catalyseur, cette dioléfine fixe, déjà assez rapidement à temp. ordinaire, le merc. É. Le monosulfure est fort prédominant ; ce serait le s. d'É. et de M. É. éth. as. :



mais il semble qu'il se forme aussi un peu de disulfure, pour lequel il y a également 4 isomères possibles. Nous avons constaté nettement qu'il est nuisible d'ajouter un acide (19).

En l'absence de substance étrangère, le *di M. allène* s'additionne, assez rapidement, déjà à temp. ordinaire, une mol. des merc. É ou P. — A l'ébullition en tube scellé (90/100°), l'action est très vive. Les monosulfures obtenus n'ont pas encore été décrits ; à partir d'É. merc., on aurait (E 155/60°) : ═══ S ┌┐

(plus probablement que les trois autres structures possibles *a priori*). Peut-être parviendrait-on à fixer 2 moléc. dans des conditions plus énergiques ? Nous avons constaté que l'acide camphre-sulf. nuit. Avec le benzylmerc., il semble (l'opération n'a été faite qu'en tout petit) qu'on obtienne après 2 h. d'ébullition un mélange à peu près équimoléculaire de mono- et de disulfure, dont la structure la plus probable est celle-ci :



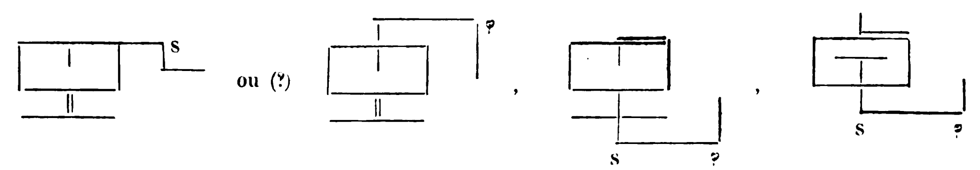
Avec le *phellandrène*, le *terpinène* [cf. p. 284], le *sylvestrène*, le *terpinolène* [cf. p. 288], le *cédrène* ($C^{15}H^{24}$), POSNER n'a pu réussir à fixer deux molécules ; au bout de plusieurs semaines (dans le catalyseur acétique-sulfurique) il y a addition d'une molécule de mercaptan.

Nous avons fixé le thiophénol au *phellandrène* α. L'action, déjà sensible à froid, devient rapide à l'ébullition, même en l'absence de catalyseur. Le produit est solide à temp. ordinaire, mais on n'a pu obtenir F constant ni déterminer s'il se forme exclusivement le monosulfure. — Le *phellandrène* β se comportera probablement comme la variété α.

A l'ébullition le merc. B̄ se fixe au *terpinène*. L'ac. *p*. toluène-sulf. paraît utile, mais il ne permet pas, le fait a été constaté nettement, d'obtenir une quantité appréciable de disulfure. Le monosulfure n'a pu cristalliser et ne diffère pas sensiblement du produit que fournissent les pinènes.

Il est à présumer que le *carvestrène* [cf. § 2, p. 288] se comportera comme le sylvestrène, la structure étant peu différente. Même remarque pour le *thujène* et le *dihydrocymène* de Baeyer [§ 2, p. 285].

Nous avons fixé le benzylmerc. au *terpinolène*. L'action est sensible à temp. ordinaire, rapide à l'ébullition, avec ou sans acide. Contrairement à ce qu'affirme POSNER, nous croyons qu'il se forme un disulfure. Il est vrai que le monosulfure est prédominant ; au bout d'une heure d'ébullition, le rendement est voisin de 50 % ; on obtient le sulfure de benzyle et de dihydroterpinolène (substance non encore signalée) :



Pour le disulfure, il peut également y avoir 4 isomères.

Comme dans le cas des alcools, il serait intéressant d'examiner la manière de se comporter d'un hydroc. triolétinique, p. ex. du *myrsène* [cf. § 2, p. 289]. Il est probable qu'à l'ébullition il y aurait addition aisée de deux molécules d'un thiophénol.

---

(19) L'isopropényle et l'i. se polymérisant très vite sous l'influence d'un acide fort [cf. § 6, n° 4], il n'est pas étonnant que POSNER n'ait obtenu que des produits impurs. L'ac. camphre-sulf. agit moins brutalement et n'altère presque pas l'hydrocarbure ; mais il nous paraît nuire directement à la fixation.

§ 4. — Action chimique entre alcools et phénols.

[Cf. **liste 308** (systèmes 2060/84a).]

Nous avons constaté incidemment, lors de distillations de mélanges azéotropiques, la réactivité de certains systèmes alcools-phénols.

Voici quelques cas où l'action a été nettement observée [1].

Phénol et cyclohexanol [*2061*]. — A chaque distillation du mélange az., une matière peu volatile fait monter la temp. bien au delà de 220°. Il se forme, en effet, un produit d'addition [2], le cyclohexylphénol $C^6 H^{11}. C^6 H^4. OH$ (F 130). Cette substance perd aisément une moléc. d'eau, pour donner l'oxyde $C^6 H^{11} O. C^6 H^5$.

Avec l'*alc. octyl. 2.* [*2063*] l'action est lente, en l'absence de catalyseur, mais s'accélère remarquablement par une trace d'acide camphre-sulfonique.

Avec l'*alc. benzyl.* [*2066*] la condensation est très rapide à l'ébullition, en présence d'une trace d'acide benzoïque ou sulfonique. Il se forme de l'eau et l'on obtient ainsi le φ. éther de l'oxy. M. benzol $C^6 H^4. O. C^6 H^5. CH^2$.

Pour l'alc. Ā, la pinacone, le glycol, le linalool, le bornéol, le menthol, des essais très sommaires semblent indiquer que la réactivité serait moindre que pour les trois alcools précédents. Cela devrait être vérifié.

Crésol ortho et cyclohexanol [*2069*]. — Même observation que pour le phénol; mais l'action semble un peu plus rapide. Il se forme l'*ortho* cyclohexylcrésol $C^6 H^{11}. C^6 H^3. CH^3. OH$ (F 120∞).

Avec l'*alc. octyl. 2.* [*2070*] il y aurait plus de lenteur, mais la condensation est très sensible à l'ébullition en présence d'une trace d'acide.

Avec l'*alc. benzylique* [*2073*] la réaction est très énergique s'il y a un catalyseur. De l'eau se dégage et l'on obtient l'*ortho* M. φ. éther de l'oxy. M. benzol : $C^6 H^4. CH^3. O. C^6 H^5. CH^2$.

Pour le glycol, le linalool et le bornéol, on n'a rien constaté de particulier.

Le *crésol para* semble réagir au moins aussi aisément que l'*ortho*. Avec l'*alcool benzylique* [*2079*], par exemple, la condensation est rapide au point qu'il ne peut être question d'azéotropisme si le mélange n'est pas très pur. On obtient le *para* M. φ. éther de l'oxy M. benzol (E 302°; F 40°).

Le bornéol [*2080*] et le menthol [*2081*] agissent bien plus lentement.

En résumé : *à froid l'action est toujours pratiquement nulle en l'absence de substance étrangère; elle devient souvent sensible en présence de catalyseurs; à l'ébullition, une trace d'acide tel que l'acide benzoïque ou mieux un acide sulfonique* (p. ex., l'acide camphre-sulfonique) *détermine souvent la réaction, qui est parfois rapide au point d'empêcher toute constatation d'azéotropisme* (sous la pression ordinaire).

REMARQUE. — Les amines semblent agir également sur les phénols [cf. liste 313], mais bien plus difficilement. Les acides ne conviennent pas, en tous cas, pour catalyser la réaction.

§ 5. — Dihydrobenzols (cyclohexadiènes).

Les dihydrobenzols offrent un très vif intérêt théorique, en rapport avec la difficulté de leur étude, comme le prouvent les controverses auxquelles ces substances donnèrent lieu, relativement à leur identification, à l'exaltation de leur pouvoir réfringent moléculaire, à la bromuration, etc. [3].

1. **Modes de production** [4]. — *a*) *A partir de dibrom- ou dichlorcyclohexanes.* — En enlevant 2 H Br ou 2HCl d'un dibrom- ou dichlor- R. hexane, $C^6 H^{10} X^2$, on obtient, théoriquement, des dihydrobenzols [5].

---

(1) Mais non point approfondie! Le lecteur nous excusera de nous borner ici à de très sommaires indications. Il y aurait tout un intéressant chapitre à éditier. Nous y reviendrons à la première occasion.

(2) Étudiant, à la suite de KRAFFT, l'influence des phénols sur la déshydratation des alcools secondaires et tertiaires, H. WUYTS [*Bull. Soc. chim. Belg.* 26 (1912), fasc. de mai, p. 304/9, partic. p. 308 (R. 22. V)] a constaté, comme phénomène accessoire, l'action du phénol sur le cyclohexanol, en présence d'acide toluène-sulfonique.

(3) Nous tâchons de donner, en notes, un résumé historique à peu près complet.

(4) L'histoire de la préparation des dihydrobenzols peut être divisée en trois phases. Les premiers auteurs doutèrent, à raison, de la pureté de leurs diènes. Ensuite, des chimistes crurent, à tort, obtenir ces substances à l'état pur. Mais l'erreur fut bientôt démontrée et l'on trouva alors de vrais procédés de préparation [cf. n° 2].

(5) Le grand chimiste A. VON BAEYER, qui, dès 1870, avait découvert un dihydrotoluol, fut le premier à



Pratiquement, on rencontre plusieurs difficultés. D'abord, il y a la possibilité de l'existence de plusieurs variétés : en effet, les deux doubles soudures peuvent se trouver en positions 1. 2 (genre allène), 1.3 ou 1.4 (1) et il arrivera que plusieurs de ces isomères se forment simultanément. Ensuite, il y a les réactions secondaires. On pourrait y ajouter enfin la grande altérabilité des hydrocarbures dioléfiniques.

La position relative des doubles soudures étant liée à la distance entre les deux atomes d'halogènes, on doit, en ce qui concerne les dérivés halogénés de départ, distinguer les formes *ortho*, *méta*, *para* et même les variétés *cis* et *trans* (2). Il y a plus, car pour un même isomère, la manière dont a lieu l'élimination de l'hydracide peut dépendre de la substance qui est chargée de provoquer cette réaction.

On eut d'abord recours à la potasse alcoolique ou à la quinoléine (3) (nous écrirons q.). Comme le constate BAEYER [*2*; *4*, p. 94], par ce réactif (4), chacun des deux (5) dibromcyclohexanes *para* *—[ ]—* commence à se décomposer vers 190° du dihydrobenzol distillant. Comme des dérivés bromés sont entraînés, on traite le distillat par la q.; on lave le second produit par H^2SO^4 dilué, puis on rectifie sur Na. On obtient ainsi, avec un bon rendement, du dihydrobenzol 1. 4. souillé principalement d'une notable proportion de variété 1. 3. (6). De nombreuses rectifications de ce produit ne nous ont pas permis d'obtenir une temp. d'ébullition constante. Nous avons constaté E 85/,5 (c'est-à-dire 85,3 en moyenne) (7).

Si c'est le dibrom. R. hexane ortho [ ]—* *que l'on soumet à l'action de la q.* (*ou de la potasse alc.*), *on obtient* (8) *du dihydrobenzol 1. 3.*, souillé de diverses impuretés (dont il est question plus

---

obtenir, en 1892 [*1*], un « hydrocarbure à odeur *sui generis*, qui ne peut être que du dihydrobenzol » (présomption qu'il confirma plus tard [*2*]) et qui « serait [*2*, p. 1841] le représentant le plus simple de toute une classe de terpènes, celle du citronellol ».

(1) BAEYER [*2*, p. 1840] signale la possibilité de la formation des variétés 1. 3 et 1. 4. Outre ces deux formes, MARKOVNIKOV [7] indique celle où les deux doubles soudures seraient en position 1. 2.

(2) Dans sa Note préliminaire [*1*], où il signale incidemment la possibilité de préparer, à partir de quinite (alcool bivalent que donne, sous les formes *cis* et *trans*, la réduction du *p.* dicéto- R. hexane), des composés dihydrobenzoliques, BAEYER part du mélange de *cis* et *trans* dibrom. R. hexanes *p.* (que chaque isomère de quinite produit sous l'action de l'acide bromhydrique). Notons que la variété *cis* est liquide, la variété *trans* solide (F 113).

(3) Dans sa première Note [*1*], c'est par KOH alcoolique que BAEYER traita les diiod- ou dibrom-R. hexanes *p.* Mais un peu plus tard [*2*, p. 1840; *4*, p. 96] il employa la q., constatant que KOH alc., l'aniline, etc., ne conviendraient guère.

(4) BAEYER utilise 50 gr. de quinoléine pour 10 gr. de dérivé bromé.

(5) Dans l'intérêt de la simplicité de l'exposé, il convient de commencer par les dérivés *para*.

(6) BAEYER [*2*, p. 1840; *4*, p. 113] se borne à émettre le doute que son produit soit composé d'un seul des isomères 1. 3 et 1. 4. MARKOVNIKOV [7, p. 33] et CROSSLEY [*12*, p. 1403, 1412] croient aussi que le produit du procédé B. serait un mélange des deux variétés.

(7) Dans un premier essai, BAEYER [*2*] indiqua E 81,5; ultérieurement [*4*, p. 94], une recherche plus minutieuse le conduisit à E 84/6°. A partir de la forme *trans* du *p.* dibrom. R. hexane (F 116), ZELINSKIJ et GORSKIJ [*14*, p. 2480] sont conduits à E 85,5. Dans une préparation, toute récente, de diène 1. 4. pur, nous trouvons E 85,7 (voir plus loin). Mais c'est sur le produit E 85,3 que nous avons étudié les mélangeas zéotropiques.

(8) D'après BAEYER [*4*, p. 108], si l'on traite le dibrom. R. hexane 1. 2 par la q. ou par Zn en milieu acétique, on obtiendrait du R. hexène (sans diène). FORTEY [*8*, p. 948] croit que c'est inexact, l'action de la potasse alcoolique la conduisant à un dihydrob. « probablement identique (ce qui est une erreur) à celui de BAEYER ». — *Voici quelques détails au sujet de notre première préparation de dihydrobenzol 1. 3. On dissout du cyclohexène (*voir* n° 7 de ce §) dans trois fois son poids d'ac. acétique glacial. On verse le brome goutte à goutte, à l'obscurité et en remuant la masse, qu'on maintient aux environs de —5°. La quantité de brome absorbée est ∽ théorique, la formation d'acide bromhydrique étant soigneusement évitée. Le 1. 2. dibromo R. hexane brut est rougeâtre; on le lave, le décante, le sèche sur Ca Cl^2 (une nuit) et le rectifie (E_{12} : 97; E_{35} : 130,5). Ce dérivé bromé est transformé en dihydrobenzol par chauffage graduel en présence de q. fraîche (E 239/41). On opère dans un ballon surmonté d'une colonne Young à 8 éléments. La réaction commence vers 168°, temp. qui se maintient d'elle-même pendant un certain temps. Le diène est recueilli dans un ballon refroidi à —250°. On rectifie l'hydroc. brut sur de la q., puis sur Na. Nous avons ainsi obtenu 97 gr. 5 de produit : E 80,7/,9, F — 98; ∂ 8545; $∂^4$ 836; n_D^{20} : 1,4726. Avant 1909, on n'avait pas encore obtenu une telle quantité de cette substance. Les données numériques de Crossley diffèrent sensiblement des nôtres.*

bas), mais, comme le prouve CROSSLEY [12], ne contenant pas de diène 1. 4. En effet, d'une part l'oxydation (malaisée par MnO^4K, plus facile par NO^3H) du produit obtenu par l'action, vers 178°, de la q. sur le bibr. *ortho* (¹) donne [12, p. 1423] les acides oxalique et succinique, à l'exclusion de l'acide malonique [cf. nº 3]; d'autre part, le produit n'absorbe directement que Br^2 ou $(HBr)^4$, ce qui caractérise le diène 1. 3. [cf. nº 4]. L'absence de diène 1. 4. est encore démontrée par HARRIES et von SPLAWA-NEYMANN [16] à l'aide de leur méthode des ozonides [*voir* plus bas]. Enfin, aucune des substances :



théoriquement possibles, n'est réalisée ici, car [12, p. 1435] le produit formé est le même qu'en partant du « 1. 3 -dichloro-$\Delta^{2:4}$-cyclohexadiène » [*voir* en *c*)], qui, lui, ne peut donner lieu à aucune de ces trois structures (²). Mais c'est à tort que CROSSLEY (³) et ensuite ZELINSKIJ et GORSKIJ [14, p. 2481] (qui cherchent à préparer du diène 1. 3. suivant la même méthode) (⁴) affirment la pureté du produit. Il y a, en effet, plusieurs impuretés :

1) La principale, dont la présence fut nettement démontrée par C. D. HARRIES et H. von SPLAWA-NEYMANN [16], consiste dans du tétrahydrobenzène ou R. hexène (⁵), provenant de ce que le traitement du bibr. de R. hexène par la q. ne se fait pas sans réduction partielle (⁶). Ces auteurs font agir l'ozone, qui donne lieu à des ozonides se décomposant en aldéhydes. Or, la nature de celles-ci [16, p. 694/8] prouve l'absence de diène 1. 4 et la présence de R. hexène (⁷). Une détermination quantitative de cet hydrocarbure est malaisée, à cause de la volatilité des aldéhydes. L'action du brome [voir nº 4] démontre également l'impossibilité d'obtenir, par la méthode de la q., le diène 1. 3 à l'état de pureté (⁸). La bromuration permet

---

(¹) CROSSLEY l'appelle aussi « dibromtétrahydrobenzène »! — Il emploie 90 gr. de q. pour 42 de br. Suivant ZELINSKIJ et GORSKIJ [18, p. 2313], le mieux serait d'utiliser trois ou quatre parties de q. pour 1. de composé bromé. — En vue d'expliquer la contradiction entre BAEYER et FORTEY, CROSSLEY opère aussi [12, p. 1415/6] avec de la potasse alcoolique, agissant pendant trois heures à l'ébullition. Cela donne un produit contenant du diène 1. 3.

(²) A noter aussi que le 1:1 — di M. — $\Delta^{2:4}$ — dihydrobenzol a été préparé par CROSSLEY [*J. Ch. Soc. Tr.* 81 (1902), p. 821 et suiv., partic. p. 832] à partir du « 3:5 — dichloro — 1:1 — di M. — $\Delta^{2:4}$ — dihydrobenzène ». Or, ces substances ont une structure bien établie. — Suivant ZELINSKIJ et GORSKIJ [18] la difficulté d'obtenir un composé acétylénique ou allénique dans le noyau serait encore démontrée par la stabilité du brom. 1. R. hexène 1 (voir plus bas).

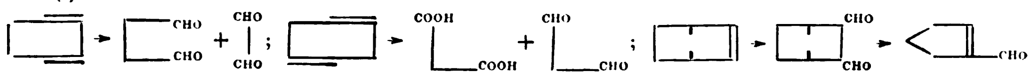
(³) CROSSLEY [12] est le premier auteur qui affirme (à tort) avoir eu affaire à cet hydrocarbure à l'état de pureté. Son produit, après lavage et rectification sur Na, accuse E 81,5. alors que, suivant nos derniers renseignements, on aurait, pour le diène 1. 3 pur, E = 80,4°.

(⁴) Ces auteurs obtiennent 13 gr. de diène (soi-disant pur) à partir de 40 gr. de dibromocyclohexane *o*. (E_{12} : 96°). Les constantes que Z. et G. obtiennent diffèrent considérablement de celles de Crossley. Signalons aussi que Z. et G. découvrent la grande différence entre les temp. d'ébullition des diènes 1. 3 et 1. 4. (Nos dernières préparations donnent 80°4 et 85°7.) — Dans un travail suivant de près [*Ber.* 41 (1908 II), p. 2630/4 (R. 15. VII). *Ueber Cyclohexadiene* (*Zweite Mitteilung*).] le précédent, Z. et G. s'occupent de dérivés dihydrobenzoliques : le M. 1. R. hexadiène 2. 6 et de deux dihydroxylols.

(⁵) Suivant BAEYER [voir note 8, p. 298], on obtiendrait exclusivement du R. hexène Au sujet de cet hydrocarbure, voir [nº 7] la Note qui suit la bibliographie des dihydrobenzols.

(⁶) CROSSLEY [12] prouve bien, par la bromuration [nº 4], qu'il ne se forme pas de dihydrob. 1. 4., mais, comme le disent HARRIES et v. SPL.-NEYMANN [16], sa méthode de démonstration l'empêche de constater la présence de R. hexène; car cet hydroc. aussi s'additionne aisément 2 Br comme le diène 1. 3. [cf. nº 4], et l'analyse ne permet guère, vu les poids moléculaires élevés (M 240 et 242) des br., de révéler si l'on a affaire, ou bien au mélange des br. de R. hexadiène 1. 3 et de R. hexène, ou bien seulement au premier.

(⁷) En effet :



Or, H. et v. S.-N. (opérant sur 9 gr. de produit) constatent, à côté de la diald. succinique (correspondant au diène 1. 3), l'existence d'ald. adipique (provenant du R. hexène); d'où aisément la R. pentène-ald. — Ludwig TANK a contrôlé cette étude.

(⁸) Des données de Z. et G. [14] sur l'action du brome [cf. nº 3], HARRIES [19] montre qu'on arrive à la même conclusion que par sa propre bromuration.



d'effectuer un dosage approximatif du tétrahydrobenzol. Le R. hexadiène à la q. a, du reste, une composition variable (qui dépend notamment de la proportion de quinoléine), comme le prouvent les constantes de CROSSLEY, de ZELINSKIJ et GORSKIJ, de diverses préparations de HARRIES et v. SPLAWA-NEYMANN (1) et de nous-même. D'après les données de ces derniers auteurs, de R. M. WILLSTÄTTER et D. HATT, et de nous-même, il résulterait que la teneur en R. hexène peut dépasser 50 °/o, sans jamais être inférieure à 10 °/o (2).

2) Une seconde impureté du diène 1. 3 à la q. consiste dans le brom 1. R. hexène 1. [formule] Br découvert par ZELINSKIJ et GORSKIJ; mais suivant ces auteurs il ne se formerait que si l'on emploie trop de q. (3). Cette substance est stable et ne se décompose pas si on la distille en présence de q. R. M. WILLSTÄTTER et D. HATT [*21*, p. 1468] constatent nettement sa présence (4) et signalent que tous les soins apportés à la préparation ne permettent point d'éviter, dans le procédé à la q., la formation de composés bromés volatils, entraînés en partie dans la distillation du dihydrobenzol.

3) Le diène à la q. contient une notable proportion de benzène, décelé par WILLSTÄTTER et HATT [*21*, p. 1468]. Il résulterait de l'action du bibrom R. hexane sur le diène 1. 3 :

[formule] + [formule] = [formule] + [formule] + 2 HBr,

ce qui donne aussi du R. hexène. Nous croyons que la proportion de benzène peut atteindre 10 et peut-être même 15 °/o (5). Cela explique que le produit à la quinoléine absorbe toujours trop peu de brome [cf. n° 4].

On a aussi cherché à obtenir les dihydrobenzols par l'action de la quinoléine sur les dichlor. R. hexanes, $C^6H^{10}Cl^2$, mais les essais faits dans cette voie n'ont guère de base scientifique sérieuse, les dérivés halogénés dont on s'est servi étant des mélanges non identifiés de variétés *ortho, méta*, ou *para* (6) (difficiles à fractionner, parce que de température d'ébullition voisines).

---

(1) En faisant agir de la quinoléine fraiche sur 60 gr. de dibrom. R. hexane 1. 2, H. et v. S.-N. [*16*, p. 695] obtiennent 10 gr. d'un produit ayant à peu près les mêmes constantes que celui de Z. et G. [*14*]; mais une seconde préparation les conduisit à des nombres voisins de ceux de CROSSLEY [*12*].

(2) HARRIES et v. SPLAWA-NEYMANN estimèrent d'abord [*16*] à 10 °/o la teneur en R. hexène, proportion qui suffirait, dirent-ils, à influencer considérablement les propriétés physiques du diène 1. 3. et expliquerait notamment que les constantes optiques [cf. n°s 3, 5] et la densité du produit à la q. sont si petites. Plus tard [*19*, p. 810], ces auteurs se corrigent et évaluent à 50 °/o la proportion de R. hexène obtenu dans leur première préparation. M. R. WILLSTÄTTER et D. HATT [*21*, p. 1468] constatèrent, par la méthode des ozonides, la présence de 47 °/o de R. hexène dans leur diène à la q. — Après la publication du mémoire [*16*], CROSSLEY écrivit à HARRIES qu'il était arrivé récemment aux mêmes conclusions que lui, par une voie différente. Par contre, ZELINSKIJ et GORSKIJ [*18*] répondirent que H. et v. S.-N. auraient le tort d'attribuer d'une manière générale au produit à la q. les propriétés du diène obtenu dans leur préparation à eux. Les constantes physiques sont, en effet, très différentes dans les deux travaux. La proportion de q. aurait une grande influence [p. 2313] sur la composition du produit. Mais Z. et G. [*18*] prétendent (à tort) que leur produit antérieur [*14*] n'en pouvait contenir de quantité appréciable. Ils cherchent à prouver la pureté de leur diène 1. 3 par l'examen du spectre d'absorption [p. 2314]. Les isomères 1. 3 et 1. 4 donneraient, dans l'ultra-violet, à peu près la même absorption, qui est très différente de celle du R. hexène [cf. n° 7]. Cette méthode, que ces auteurs disent sensible, ne nous paraît pas fournir d'argument bien péremptoire. HARRIES [*19*] réplique. L'hydroc. qu'il obtient cette fois par le procédé à la q. renferme peut-être moins de R. hexène qu'auparavant (où il devait y en avoir 50 °/o), mais il conduit tout de même à la formation d'hexane-diald., dont l'odeur est encore très nette (malgré la grande prédominance d'ald. succinique). Du reste, la bromuration conduit HARRIES à évaluer à 25 °/o la proportion actuelle de R. hexène. — Un examen attentif des constantes [cf. n° 6] nous a conduit à estimer la proportion de R. hexène des produits de CROSSLEY [*12*], de ZELINSKIJ-GORSKIJ [*14*] et de nous-même (1909, 1916) respectivement à 35, 25, 20 et 18 °/o.

(3) C'est-à-dire plus de 4 parties pour 1 de bibrom. R. hexane. En versant goutte à goutte ce bibrom. dans la q. bouillante, on obtiendrait 15 à 20 °/o de la quantité théorique du monobr. et l'on pourrait avoir 50 °/o de R. hexène dans le produit hydrocarboné.

(4) Suivant ces auteurs, le produit renfermerait probablement encore un autre composé bromé.

(5) De 145 gr. de diène brut, WILLSTÄTTER et HATT [*21*] parviennent à enlever 20 gr. de benzène. Dans notre seconde préparation (1916) du diène à la q., nous avons trouvé 6,5 °/o de benzène.

(6) Dans un travail de valeur peu remarquable, V. MARKOVNIKOV [7, p. 30] part de dichlor. R. hexane obtenu en chlorurant le R. hexane]. Il le fractionne. La q. (3 moléc.) agissant, pendant 3 heures, sur la portion E 190/2° (10 gr.), que M. prend (à tort?) pour variété 1. 3. (la forme 1. 2. devant, dit-il, être exclue), donne, avec un rendement de 80 °/o, un dihydrob. (« hexaterpène »). La variation de E (83/6° s. 767 mm.) est

La **Badische Fabrik** [22] obtient le R. hexadiène 1. 3. par l'action de la chaux vive, à 350-450° et sous 15 à 20 mm., sur les dichlor- ou dibrom. R. hexanes.

b) *A partir du tétrabromure de Baeyer* [cf. n° 4], on obtient, comme l'indique cet auteur [2, p. 1841], du dihydrobenzol, par l'action du Zn pulvérulent, en milieu acétique chaud.

c) *Procédé à la dihydrorésorcine.* — A. W. Crossley (1) et P. Haas [10, p. 495] constatent que PCl^5 agit énergiquement sur la dihydrorésorcine pour donner le « 3:5-dichloro-$\Delta^{2:4}$-dihydrobenzène ». Traité par Na en solution éthérée, ce dérivé halogéné [10, p. 497; 12, p. 1403, 1412] donne (comme le prouvent les constantes, la bromuration et l'oxydation (2)) du dihydrobenzol 1. 3. souillé de R. hexène (3).

d) *Par distillation sèche du phosphate de diamino R. hexane.* — Appliquant une méthode générale qu'ils publièrent un peu auparavant (4) et qui permet de préparer des hydrocarbures à une seule double soudure ou dioléfinique, Harries et Antoni [11] obtiennent des mélanges des R. hexadiènes 1. 3. et 1. 4. par la distillation sèche des phosphates de 1. 3. ou de 1. 4. diamino R. hexane NH^2 NH^2, NH^3 s'éliminant (5).

---

attribuée à l'action oxydante de l'air. Ce produit donne un tétrabr. solide [voir n° 4]. — La fraction de dichlor. R. hexane E 196/8°, qui serait constituée de variété 1. 4, donne de même un produit (E_{757} : 83/6°), dont le br. est en majeure partie liquide, le solide ayant les mêmes caractères que le précédent. — Le diène 1. 2. ne se formerait pas et M. croit [7, p. 32/3], mais à tort, que les dichlor. R. hexanes *m* et *p* donneraient respectivement les diènes 1. 3. et 1. 4. souillés de quantités assez notables de 1. 4. et de 1. 3. En effet, dit M., le chlorure 1. 3. pourrait donner le diène 1. 2. (mais peu probablement) ou le 1. 3. Le chl. 1. 4. serait susceptible de fournir les isomères 1. 3. ou 1. 4., mais comme le tétrabr. est en majeure partie liquide, le produit doit surtout renfermer la variété 1. 4. M. ne dit pas si les impuretés proviennent du fractionnement imparfait des chlorures (dont les temp. d'ébullition sont peu différentes) ou bien se produisent par ce que l'élimination de HCl se ferait de diverses manières.

E. C. Fortey [8], partant de dichlorcyclohexane E 193/4 (δ_4^4 : 1, 1777), obtient un diène E 81/2°.

Notons, au sujet des dichlor. R. hexanes, que le 1. 2 bout à 188°∞ ; le 1. 3 à 190/2 ; le 1. 4 *cis* à 196 ; et que le 1. 4. *trans* fond à 93°.

(1) Il n'est pas sans intérêt, au point de vue historique, de signaler que Crossley avait déjà étudié, un peu auparavant [cf., p. ex., *J. Ch. S. Tr.* 81 (1902), p. 821 s., partic. p. 832], d'autres hydroc. dihydrobenzoliques, par ex. le 1. 1. di M. R. hexadiène 2. 4. Ces produits ayant des constantes qui, suivant Harries et Antoni [11], sont intermédiaires entre celles des hydroc. dihydro- et tétrahydrobenzoliques correspondants, en seraient des mélanges. Mais Crossley et Le Sueur (Henry Rondel) [*Ber.* 36 (1903), p. 2692/5, partic. p. 2964] le contestent, se basant sur les produits d'oxydation, et ce serait à tort que H. et A. [11] assimilent ce cas à celui de [9].

(2) L'oxydation donne, en effet, de l'acide adipique (provenant du R. hexène) et de l'acide succinique (provenant du cyclohexadiène 1. 3.).

(3) Suivant Crossley, il y aurait probablement aussi un peu de R. hexane. Le procédé pourrait toutefois, dit cet auteur [12, p. 1412], donner du diène 1. 3. pur, s'il était possible de fractionner efficacement le mélange (1. 2. dibrom. R. hexane, 1. 4. dibromo-Δ^2-tétrahydrobenzol).

(4) *Ber.* 34 (1901) I, p. 300/4; 35 (1902) I, p. 1166/76. Ces auteurs obtiennent des hydroc. dihydrobenzoliques (notamment du 1. 3. dihydrotoluol) par distillation sèche de phosphates d'amines ou de diamines. Harries revient plus tard [*Ber.* 41 (1908) II, p. 1698/701] sur un dihydrotoluol.

(5) Suivant Harries et Antoni, l'hexahydrophénylène-diamine 1. 3. pure (que ces auteurs, obtiennent, suivant la méthode Merling [1894], en réduisant par Na la dihydrorésorcine-oxime) donnerait [11, p. 93], avec un rendement de 25 % en produit E 79/83°, le diène 1. 3. souillé d'un peu de l'isomère 1. 4. Après purification, E = 81,5. — La diamine 1. 4. pure donnerait [11, p. 107], encore avec un rendement de 25 % en produit E 79/83°, le cyclodiène 1. 4., mais souillé de 1/4 d'isomère 1. 3., la méthode étant bien moins avantageuse pour le dihydrob. 1. 4., NH^3 s'éliminant plus facilement en position *méta*. — La constitution des deux produits est élucidée par la bromuration [cf. n° 4] et par l'action oxydante [11, p. 107] de MnO^4K (le premier produit donnerait les acides oxalique et succinique ; le second, un peu d'acide succinique et de l'ac. malonique, celui-ci correspondant au diène 1. 4). Ces recherches de H. et A. seraient de nature, si les conclusions en étaient toutes exactes, à confirmer les indications de Markovnikov [7] (voir p. 300, note 6). Mais chacun des produits absorbant aisément 4 Br [cf. n° 4], on pourrait en déduire, avec Crossley [12, p. 1409/10], que la variété 1. 4. serait prédominante dans les deux. Du reste, suivant cet auteur [12, p. 1411], l'oxydation telle qu'elle fut conduite par H. et A. n'aurait pas grande signification. Ce qui est certain, c'est que le soi-disant produit 1. 3. est lui-même fort souillé et que la méthode de H. et A. (appliquée « en vue de déterminer les constantes physiques ») ne peut être considérée comme satisfaisante. Toutefois, suivant Willstätter et Hatt [21, p. 1465], ce serait encore la voie qui, hormis les procédés de préparation que nous donnons plus loin, donnerait le diène 1. 3. le plus pur.



e) *Par la distillation sèche de l'hexahydrobenzoate de Ba*, on obtient, suivant ZELINSKIJ et J. GUTT [*14*], comme produit de tête, non pas, comme on s'y attendrait, du R. hexane, mais du dihydrob. contenant du R. hexène (le produit de queue étant probablement un dihydrotoluol).

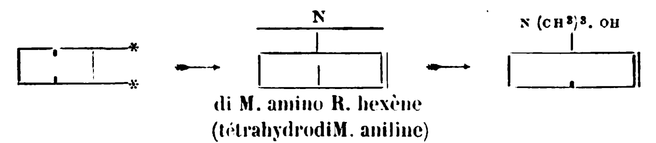
2. **Modes de préparation**. — *a*) *Par la triméthylamine*. — Si l'on fait agir sur le dibrom. R. hexane *ortho*, non la q., mais la tri M. amine (1), on obtient, comme le découvre HARRIES [*19*, p. 811], du cyclohexadiène 1. 3. à l'état de pureté. On aurait :

[dibrom. R. hexane] + 2 N $(CH^3)^3$ = [R. hexène — N $(CH^3)^3$ Br] + H. Br. N $(CH^3)^3$.

On fait agir l'amine, en solution alcoolique à 33 °/o, en tube scellé, pendant 24 heures, vers 75° (2). En chauffant en tube le sel ammoniacal avec Ag^2O, on régénère la tri M. amine et l'on obtient du diène bien exempt de R. hexène (3). Le rendement (4), supérieur à celui du procédé à la q., atteint 63 °/o en diène E 80,2/,5°. De plus le produit est constant (5). Après plusieurs rectifications, nous avons obtenu E 80,4.

Nous avons de même obtenu le dihydrobenzol 1. 4., en faisant agir la tri M. amine sur le dibrom. R. hexane *para trans* (F 113). Le rendement est de 60 °/o en produit E 85,6/86,0. Après rectifications, on obtient E 85,8 et δ_4^0 (6).

b) *Par la di M. amine*, le bibrom. R. hexane 1. 2., sous 115 mm..



di M. amino R. hexène
(tétrahydrodiM. aniline)

hydrate d'Am. quaternaire qui, à la distillation, se décompose en tri M. amine et en 1. 3. R. hexadiène. Les constantes optiques prouvent que ce produit est pur [cf. nos 3, 5]. Comme l'affirment R. M. WILLSTÄTTER et D. HATT, à qui est due cette méthode (7), le rendement est presque quantitatif.

3. **Propriétés**. — L'*odeur* du R. hexadiène 1. 3. pur est, comme l'indique HARRIES [*19*, p. 812], douce et non vraiment désagréable. Selon nous, le diène 1. 4. a une odeur sensiblement plus forte, sans être aussi nauséabonde que celle du R. hexène (8).

Un grand intérêt s'attache à l'étude des rapports entre les *propriétés optiques* des dihydrobenzols et leur structure. BRÜHL [*5*, p. 239/40, 244/51, 258/9 ; *6*, p. 1066/9] compare les densités, les indices de réfraction n_α, les p. r. m. (pouvoir réfringent moléculaire) M_α, M_{Na} et la dispersion moléculaire du benzène, du R. hexadiène 1. 3., du R. hexène et du R. hexane (9). La densité s'accroît, à chaque échelon, de 3 ou 4 secondes déci-

(1) H. signale [*19*] qu'il a aussi obtenu, par la méthode de la tri M. amine, le 1. M. 3. 4. dibrom. R. hexane, en partant du *p*. hexahydrocrésol. Il en est question en détail dans une publication ultérieure.

(2) Cette température nous parait préférable à celle (80°) indiquée par HARRIES.

(3) En effet, le traitement par l'ozone, que HARRIES [*19*, p. 812/3] effectua trois fois, ne donna aucune trace d'hexane-diald. La bromuration [*19*, p. 813 et s., cf. no 4] conduit à la même conclusion.

(4) Partant de 75 gr. de br., HARRIES obtient 17 gr. (au lieu de 24) d'hydrocarbure E 80/,5°. De 135 gr. de br. (E_{20} : 100), nous avons obtenu 27 gr. 2 de diène 80,2/,5.

(5) HARRIES fait 3 préparations, qui le conduisent toujours aux mêmes constantes, qui sont à peu près les nôtres [cf. no 5].

(6) Cette préparation (qui combine les procédés de Zelinskij-Gorskij et de Harries) a été faite à l'époque de la correction des épreuves de cette *Appendice* (févr. 1918). Nous publierons ailleurs les détails de l'opération.

(7) Exposée dans un travail [*21*, p. 1468] élaboré indépendamment de celui de HARRIES [*19*]. La réaction avait été utilisée antérieurement par WILLSTÄTTER et HATT, dans l'étude du cycloheptatriène.

(8) C'est parce qu'il contient une forte proportion de R. hexène, que le R. hexadiène 1. 3. à la q. a une odeur désagréable. — BAEYER attribue à son diène (contenant surtout l'isomère 1. 4.) une odeur *sui generis* [*3*, p. 1840] nauséabonde [*4*, p. 95]. MARKOVNIKOV [7] trouve que ses produits sentent l'allylène. FORTEY [*8*, p. 946], qui obtient du dihydrob. fort souillé de R. hexène, dit, à raison, que son diène sent cette substance. HARRIES et ANTONI [*11*, p. 106] attribuent à leurs produits une odeur très nauséabonde. D'après CROSSLEY [*12*], le diène 1. 3. à la q. sentirait les poireaux.

(9) Il compare aussi deux à deux les isomères suivants, cycliques et aliphatiques : benzène et dipropargyle, R. hexène et diallyle, R. hexane et hexylène *n*.

males et une constatation analogue peut être faite par n_α et M_α. BRÜHL [6, p. 1069] discute les différences entre les valeurs calculées et mesurées pour M_α et M_{Na}. W. H. PERKIN *sen.* [8, p. 946] compare ces constantes pour ses données propres et pour celles de Brühl. PERKIN [12, p. 1418/20] mesure la rotation magnétique moléculaire du diène 1.3. à la q. préparé par CROSSLEY et des trois hydrures cités plus haut. Il porte les nombres graphiquement et constate qu'on peut relier les 4 points par une courbe d'allure simple (1). Il compare aussi le p. r. m. pour les raies α, β, γ, et il émet là-dessus des considérations relatives à la structure.

Conformément à la théorie de Brühl, le dihydrobenzol 1.3. possède un p. r. m. exalté par la présence des deux doubles soudures conjuguées (2) [cf. les constantes; n° 5]. HARRIES [19] donne le p. r. m. pour les raies α, β, γ et il trouve que l'exaltation de la dispersion est 20 %. ZELINSKIJ et GORSKIJ [14, p. 2481] discutent la valeur du p. r. m. du diène 1.4.

Suivant Z. et G. [18, p. 2314], les deux diènes 1.3. et 1.4. donneraient dans l'ultra-violet à peu près le même spectre d'absorption, qui est très différent de celui du cyclohexène.

Coloration par les acides. — Comme tous les hydroc. dihydrobenzoliques, les cyclohexadiènes proprement dits développent une coloration par les acides (3). Par l'acide sulfurique alcoolique, la variété 1.3. donne, à l'état de pureté, suivant HARRIES [19], une coloration rouge brun intense, suivant nous une teinte tirant quelque peu sur le violet. La variété 1.4. donne une teinte sensiblement différente, plus violette; toutefois cela n'est pas très caractéristique (4). Le mieux est de mettre une goutte de la substance dans

(1) Cf. cet Ouvrage, p. 104, note.

(2) La réfraction mol. d'un corps, $\frac{n^2-1}{n^2+1}\cdot\frac{M}{d}$, égale la somme des réfractions de ses parties constituantes, autrement dit, la somme des réfr. atomiques des éléments. Celles-ci dépendent du mode de groupement des atomes. Les doubles soudures doivent être considérées comme des fonctions et s'il y a deux doubles soudures conjuguées, le p. r. m. serait exalté. Cf. les nombreux travaux de J. W. BRÜHL (1879—), J. Fr. EYKMAN (1889—), K. F. AUWERS (1907—), W. A. H. KLAGES (1909∞), etc. — L'exaltation du p. r. m. du diène 1.3. a été contestée. Il ne se pouvait que l'accord se fît entre chimistes au sujet d'une propriété du dihydrobenzol! ZELINSKIJ et GORSKIJ [14, p. 2482; cf. *Ber.* 41, p. 2630] signalent que, contrairement à ce qu'exigerait la théorie de Brühl, leur diène 1.3. ne présenterait pas cette propriété. BRÜHL [15; cf. 5] répond que l'erreur de ces deux auteurs proviendrait d'une structure différente ou de l'altérabilité de leur produit impur. HARRIES et v. SPLAWA-NEYMANN [16] confirment les conclusions de BRÜHL [15], en prouvant [cf. n° 1] que le diène que donne la méthode de préparation de Crossley-Zelinskij contient du R. hexène, dont il suffirait de 10 % pour masquer l'exaltation. Mais Z. et G. répliquent [18], contestant (à tort) la validité de la théorie de Brühl, qui serait édifiée sur des données grossières et insuffisantes et pourrait très bien comporter des exceptions. Il est exact, en effet, que certaines des substances envisagées par Brühl (notamment le R. heptatriène et le R. pentadiène) présentent une exaltation d'après un auteur, et non plus d'après un autre. En vue de se faire une idée nette de l'influence que pourrait avoir la présence de R. hexène sur les propriétés optiques du dihydrobenzol 1.3., Z. et G. [18, p. 2313] s'adressent au di. M. 1.3. R. hexadiène 1.3. et au di. M. 1.3. R. hexène, dont les constantes optiques sont élevées. Les objections de H. et v. S.-N. [16] ne seraient pas fondées, 50 % de R. hexène ne suffisant pas encore à modifier nettement les constantes du diène 1.3. Selon nous, cette ingénieuse méthode de Z. et G. n'est guère scientifique. La conclusion de ces auteurs est du reste fausse. — Dans cette polémique, il n'est pas question du benzène ni des dérivés bromés qui souillent le diène à la quinoléine [cf. n° 1]. Pour être complet, notons enfin que, dans une étude sur le terpinène, K. AUWERS [17] fait allusion au travail [16] en ce qui concerne le p. r. m. et qu'il signale l'importance de la détermination des constantes optiques au point de vue de la structure. — Cet auteur a publié, avec VAN DER HEYDEN, un travail [*Ber.* 42 (1909) II, p. 2404/23 (R. 14. VI). *Dichlor-cyclohexanone und Cyclohexadiene.* Partic. p. 2409/13, 2417/23], où il est question de divers hydrocarbures dihydrobenzoliques.

(3) Cette propriété remarquable a été découverte par BAEYER.

(4) Il ne convient guère d'être trop affirmatif. En effet, la teinte dépend de la proportion des réactifs et de l'œil de l'observateur (presque tout le monde est daltonien dans une certaine mesure). La coloration est aussi variable dans le temps. Toutes ces influences expliquent qu'ici, comme relativement aux autres questions des dihydrobenzols, il n'y ait pas deux auteurs d'accord. — BAEYER [2, p. 1841] constate que son produit est coloré en bleu (comme le sylvestrène) par H^2SO^4 alc. D'après K. HOFFMANN [4, p. 95/6], qui fait l'examen spectroscopique, l'intensité de la coloration bleue varierait suivant les proportions des réactifs et la teinte pourrait même être violette ou violet-rouge. MARKOVNIKOV [7, p. 31] obtient une teinte rouge framboise très stable, avec son produit *ex* dichlor. R. hexane E 190/2°, et une coloration violette en partant du produit de queue. CROSSLEY [12, p. 1412/3, 1420] constate que H^2SO^4 alc. donne une teinte variable (rouge framboise, puis violet). Suivant ZELINSKIJ et GORSKIJ [14, p. 2484], H^2SO^4 alc. (50 %) donne le violet-rouge avec une goutte de diène 1.4. et un bleu foncé violacé avec l'isomère 1.3. La différence serait très caractéristique.



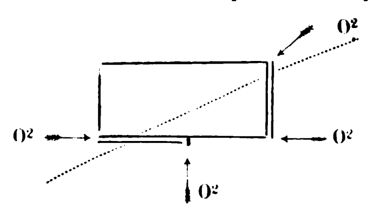
5 cc. d'alcool et d'y introduire petit à petit 5 cc. d'acide sulfurique à froid. On obtient alors, avec chaque isomère, une coloration extrêmement intense, tandis que le R. hexène ne donne qu'une teinte jaune, comme le constate BAEYER [2, p. 1841]. Avec NO^3H, le dihydrob. 1.3. développe à peu près la même coloration qu'avec H^2SO^4 alc., mais disparaissant au bout de quelques jours; le diène 1.4. ne donne rien (1).

Oxydation. — Comme tous les hydrocarbures dioléfiniques, les dihydrobenzols sont très oxydables. La variété 1.3. se résinifie plus rapidement que l'isomère 1.4. (2), probablement à cause de la plus grande symétrie de celui-ci. Suivant ZELINSKIJ et GORSKIJ [*14*], le diène 1.4. reste inaltéré pendant une année si on le conserve bien à l'abri de l'air. Il semble qu'il n'en soit pas de même pour l'isomère 1.3. : au bout de 8 ans, celui-ci est altéré (3).

Comme le constate CROSSLEY [*12*], la matière résineuse, non volatile, qui se forme par oxydation du diène 1.3., dégage une odeur d'acroléine quand on la chauffe. D'après HARRIES [*16*, p. 695], le produit sirupeux est explosif (ce que nous avons vérifié) et cette propriété serait due à la formation d'un peroxyde.

La BADISCHE FABRIK [*23*] prépare, à partir de R. hexadiène, des résines à propriétés remarquables.

L'oxydation est malaisée par MnO^4K et, suivant CROSSLEY [*12*, p. 1423], elle serait bien plus facile par NO^3H. On obtient, avec la variété 1.3, les acides oxalique et succinique :



L'isomère 1.4. donne de l'acide malonique.

Le dihydrobenzol 1.3. se laisse aussi hydrogéner. WILLSTÄTTER et HATT [*21*, p. 469] effectuent l'opération quantitativement, en présence de mousse de Pt. Il est probable que l'hydrogénation sera bien plus difficile avec la variété 1.4.

Contrairement au R. hexène, *le dihydrob. 1.3. ne forme guère de nitrosite, de nitrosate, ni de nitrosochlorure.* C'est ce que constate BAEYER [*4*, p. 113]. Nous avons observé qu'il en est de même pour la variété 1.4.

Chaleur de combustion. — F. STOHMANN et H. LANGBEIN [*3*] mesurent (4) la chaleur de combustion, d'une part sous pression constante, d'autre part sous volume constant, du R. hexane, du R. hexène et du R. hexadiène 1.3. (celle-ci a été récemment redéterminée par SUBOV [*24*]). D'après cela, BAEYER [*4*, p. 114/6], BRUHL [*5*, p. 271/5; *6*, p. 1074] et MARKONIKOV [*7*, p. 39/42] comparent les chaleurs de combustion du benzène et de ces trois hydrures (5), ce qui les amène à émettre certaines considérations relatives aux doubles soudures et à la structure du benzène.

Les dihydrobenzols sont légèrement *solubles dans l'eau*; le 1.3. l'est plus que l'isomère 1.4.

*Le diène 1.3 se combinerait, déjà à froid et même en l'absence de tout catalyseur, à l'*acide acétique*

---

(1) Suivant CROSSLEY [*12*, p. 1420], le résultat est plus net par l'acide nitrique que par H^2SO^4. On aurait successivement le rose, le violet, le pourpre et le brun. Suivant Z. et G. [*14*, p. 2484], NO^3H donnerait avec le diène 1.3. le bleu indigo, disparaissant au bout de quelques jours; le 1.4. ne donnerait rien. — HARRIES et ANTONI [*11*, p. 106, p. 118] employent l'anhydride acétique additionné de brome ou d'acide sulfurique. *Indépendamment de ces auteurs, nous avons constaté (en 1909), que la réaction colorée de Baeyer gagne en netteté si l'on fait agir H^2SO^4 dans une solution acétique de quelques milligr. de diène. Avec le produit 1.3 à la q., on obtient une teinte bleue qui passe bientôt au vert. Dans les mêmes conditions, le cyclohexène donne une teinte jaune d'or. — Il est probable que ce ne sont que les produits d'oxydation qui développent la coloration; car si l'on part de la substance pure, ou du moins fraîchement rectifiée, il faut attendre un temps appréciable pour que la teinte se produise (temps nécessaire à une oxydation suffisante), tandis que si l'on prépare d'avance du produit d'oxydation (p. ex. à l'aide de NO^3H), on obtient d'emblée la coloration.*

(2) BAEYER [*4*, p. 95] signale que le dihydrob. se résinifie lentement et décolore MnO^4K. MARKOVNIKOV [*7*, p. 30/1] dit que l'oxydation serait rapide au point de produire une variation de 3° dans la température d'ébullition. C'est une exagération commode pour masquer l'impureté d'un produit.

(3) Une preuve d'instabilité du diène 1.3 est donnée par le fait qu'une solution méthylique déposerait, au bout de quelques semaines, une substance blanchâtre. Nous reviendrons sur cette constatation.

(4) Sur les produits préparés par BAEYER.

(5) Les différences valent : (b.) — (diène) : 68 ; (d.) — (hexène) : 44 ; (hexène) — (hexane) : 41,2.



(peut-être aussi à d'autres acides). A l'ébullition, l'action est plus rapide et très sensible*. La fixation serait plus nette encore pour la variété 1.4.* (1).

4. **Bromuration**. — A notre connaissance, il n'y a, dans toute la chimie organique, que peu de problèmes résolus aussi laborieusement que celui de la bromuration des dihydrobenzols. Et il s'en faut de beaucoup que la question soit élucidée d'une manière tout à fait complète et définitive (2).

a) *Dihydrobenzol 1. 4.* (3). — Le diène 1. 4. absorbe immédiatement Br^4. Avant que Br^2 ait été intégralement incorporé à la solution chloroformique de l'hydrocarbure, on obtient, à côté d'un produit huileux, déjà un tétrabr. (4) (tétrabrom. R. hexane), comme le constatent Zelinskij et Gorskij [*14*, p. 2481]. Ce tétrabr. fond à 188° (5). On pourrait le dénommer *bromure de Baeyer*. — Le produit huileux est un bibr. (E_{15} : 105°∽) à odeur faible. Z. et G. lui attribuent la structure : * * . Il se solidifie dans la mixture sel-neige et laisse à temp. ordin. un solide F 95. Nous proposons de l'appeler *bibromure de Zelinskij*. Par l'action du brome, ce 2. 3. dibrom. 1. 2. 3. 4. tétrahydrob. fournit le tétrabr. de Baeyer. Zn pulvérulent, en milieu acétique chaud, retransforme le tétrabromure en diène [2, p. 1841] (6).

$(H Br)^2$ donne avec le diène 1. 4. un bromhydrate saturé [2, p. 1841] (7).

Le tétraiodure obtenu par Baeyer [*4*, p. 96] est instable.

b) *Dihydrobenzol 1. 3.* — Cet isomère se comporte, à la bromuration, tout autrement que la variété 1. 4, Alors que celle-ci absorbe immédiatement Br^4, le diène 1. 3. ne fixe aisément que Br^2. Le bibr. obtenu est bien cristallisé et fond à 108° (8). Spontanément à 170° [*10*, p. 504], ou par l'action de la q., il se décompose.

---

(1) Il y aurait lieu de revenir sur cette question, car nous n'avons fait qu'un essai sommaire.

(2) Suivant Crossley [*12*], si les auteurs antérieurs eurent tant de difficulté à identifier leurs produits de bromuration, cela tiendrait à une opération mal conduite. Il faut refroidir de manière énergique et verser le brome très lentement. L'introduction d'un cristal déjà formé accélère fort la cristallisation du bromure. — Ajoutons que la question n'est que très partiellement résolue dans le travail de Crossley. La grande erreur des différents auteurs a été de sous-évaluer la difficulté et la complication de cette étude.

(3) Ici, comme pour les modes de production ou de préparation, il convient de commencer par cet isomère.

(4) Sur son produit (*ex* dibrom. R. hexane *p*), qui, on le sait, était du diène 1. 4. plus ou moins pur (mais contenant du 1. 3. et peut-être du R. hexène), Baeyer [*2*. p. 1841] avait déjà constaté la formation de tétrabr. bien cristallisé (F 184/5), à côté d'un produit huileux [*4*, p. 96] qu'il présuma être une forme *cis*. Le tétrabr. fut obtenu ensuite par Markovnikov [7, p, 29, 34], mais à l'état impur (F. 184°∽, est peu net, malgré des recristallisations), à l'aide des fractions extrêmes de son dérivé chloré (cf. n° 1). A l'inverse de la tête, la queue en donne *un peu*, à côté de beaucoup de br. huileux M. croit a tort que le tétrab. solide serait donné par le diène 1.3. et, vu la variabilité de F, qu'il serait constitué [7, p. 33 4] de deux substances. Le diène 1. 4. aurait un tétrabr. liquide, qui pourrait être, dit M., un mélange de deux stéréoisomères. Que d'inexactitudes ! Crossley et Haas [*10*, p. 498, 502] opinent, à raison, que le tétrabr. F 184 est donné par l'isomère 1. 4. Dans un travail analogue à celui de Markovnikov [7] et dont les erreurs sont à peu près les mêmes, Harries et Antoni [*11*, p. 95, 106, 108] constatent que leur produit soi-disant 1. 3. souillé de 1. 4. fournit directement un tétrabr. solide (F 184), avec formation d'ac. bromhydrique et un produit huileux, dû peut-être à une résinification. Leur isomère « 1. 4 » (renfermant, suivant eux, 25 °/o de 1. 3.) absorberait aussi Br^4 et donnerait, à côté d'un peu du même tétrabr. solide, environ les 3/4 de tétrabr. huileux. En réalité, de ce que leurs deux produits absorbent chacun Br^4 (et de la manière dont l'isomère 1. 3. se comporte à la bromuration — *voir plus loin*) on peut conclure, avec Crossley [*12*, p. 1409/10, p. 1421], qu'ils seraient tous deux des mélanges peu distincts des deux dihydrob. et contenant chacun beaucoup de la variété 1. 4. (alors que H. et A. croient que l'un d'eux n'en contient que très peu). Leur br. huileux serait dû, non pas, comme le présument ces auteurs, à une résinification, mais bien, par une réaction secondaire, à la présence de la seconde variété de diène. Zelinskij et Gorskij [*14*, p. 2483] signalent qu'ils n'obtiennent pas non plus le soi-disant tétrabr. liquide de Markovnikov [7] et de Harries-Antoni [*11*].

(5) Nous avons vérifié l'exactitude de ce nombre.

(6) (7) Nous avons vérifié ces deux points.

(8) Crossley et Haas [*10*, p. 498, p. 501] constatent que leur diène 1. 3. (fort souillé de R. hexène) à la dihydrorésorcine, n'absorbe que Br^2, donnant des cristaux [p. 505] pour lesquels F 104,5°, E_{20} 88/90°. — Plus tard, Cr. [*12*, p. 1406, 1413], partant d'un produit plus riche en diène, trouve F 108°. Zelinskij et Gorskij [*14*, p. 2482] obtiennent, avec un produit analogue, F 99/100°. Pour le bromure recristallisé dans $CH^3.OH$, Harries [*20*] donne la même constante que Cr. Suivant Cr., la cristallisation ne serait aisée que si le produit est obtenu immédiatement dans un état de pureté suffisante : car il ne se séparerait de produits huileux, notamment

comme le constate CROSSLEY [12, p. 1421], en libérant 2 HBr et en donnant du benzène (1). Ce br. instable est donc le bibr. de R. hexadiène 1. 3. [10, p. 504], ou [12, p. 1413], d'après la règle de Thiele, le 1 : 4-dibromo-Δ^2-tétrahydrobenzène (2) (c'est-à-dire le 1. 4. dibromo- 1. 2. 3. 4. tétrahydrob.). Nous proposons de l'appeler *bromure de Crossley*.

Si l'on ne met en présence que Br^2, on n'obtient que le bibr., seule la première molécule de brome agissant aisément (3). En présence d'une plus grande quantité ou par l'action d'une seconde molécule de brome sur le bibr. formé d'avance, on obtient, comme l'indiquent ZELINSKIJ et GORSKIJ [14, p. 2483], un tétrabr. F 140/1° (4). On pourrait le nommer *tétrabromure de Zelinskij*. Après recristallisation dans CH^3. OH (5), il fondrait, suivant HARRIES [19], à 155°. A côté de ce tétrabr. que donne le produit à la q., le dihydrob. 1 3. en donne un second, prédominant, découvert par HARRIES [19, p. 813/4]. Il fond à 87/9° (6) et est identique au tétrabr. du diène (pur) à la tri M. am. Nous proposons de l'appeler *tétrabromure de Harries*. H. croit que ces deux tétrabr. (7) seraient des stéréoïsomères *cis* et *trans*. Il est intéressant de constater que par l'action de Zn pulvérulent sur le tétrabr. de Harries, en solution chloroformique, on obtient un diène dont les constantes sont voisines de celles du dihydrobenzol à la triméthylamine.

HBr donne, à froid, suivant CROSSLEY [12, p. 1407, 1422], un bromure dont E_{28} : 74°, E_{39} : 80°3 (8). ZELINSKIJ et GORSKIJ [18, p. 2315] indiquent E_{39} : 80/,5°. Ils obtiennent ce br., avec un rendement de 80 %, en versant HBr à 40 % dans le diène en solution acétique, à froid. Ce bromhydrate fixe le brome (9) pour donner un tribr. E_{15} : 150°. — Z. et G. [18] constatent que le brom. 1. R. hexène 1. (obtenu par l'action d'un excès de q. sur le brom. R. hexane 1. 2. (voir n° 1]) fixe du brome, en solution $CHCl^3$, pour donner un bromure E_{16} : 138/40°.

---

de son mélange avec le 1. 2. dibrom. R. hexane (qui proviendrait de la présence de R. hexène) qu'au bout de plusieurs mois. — Nous avons pu constater qu'il y a là une exagération. — *En 1909, nous avons constaté que notre diène à la q. absorbait, à l'obscurité et à —10°, 1 br., 98, donnant de magnifiques cristaux incolores, en barbes de plumes, F 107.*

(1) CROSSLEY [l. c.] estime probable que la décomposition spontanée serait la même que la réaction déterminée par la q. (dont il prend 15 gr. pour 7 de br.). Nous avons vérifié le fait. — MARKOVNIKOV [7] avait constaté (mais sans y faire, semble-t-il, suffisamment attention) que le cœur de son dichlor. R. hexane [cf. n° 1] conduit à un produit (selon nous le plus riche des trois, en diène 1. 3.) donnant un br. huileux, au sein duquel se forment des cristaux, F 108, se décomposant vers 170°. M. n'en fait pas l'analyse et ne dit pas s'il s'agit d'un bibr. ou d'un tétrabr. M. obtient aussi un peu de br. F 90/2, qui est peut-être le tétrabr. de HARRIES ou le bibr. de ZELINSKIJ (?).

(2) C'est précisément en appliquant la règle de Thiele [*Ann. Ch.* 306 (1899)] que CROSSLEY s'assure que c'est bien au diène 1. 3. et non au 1. 4. qu'il a affaire.

(3) En réalité le dihybrob. 1. 3. à la q. absorbe toujours trop peu de brome. Le déficit serait même de 20 à 40 %, suivant WILLSTÄTTER et HATT [21], et proviendrait surtout de la présence de benzène [cf. n° 1]. Nous n'avons pas constaté un tel déficit !

(4) *En continuant la bromuration en solution de ligroïne, nous avons trouvé (1909) pour le tétrabromure : F 141,2. Cette substance est moins bien cristallisée que le bibromure.* Outre ce tétrabr. solide, Z. et G. obtiennent [p. 2483] un bibr. huileux (E_{14} : 105°∞), qui cristallise (F 103°∞) au bout d'un certain temps et ne donne pas de tétrabr. par l'action du brome. Cela n'est pas étonnant, car nous savons que ce produit n'est autre que le bibr. de R. hexène (ou le 1. 2. dibrom. R. hexane), provenant du R. hexène souillant (contrairement à ce qu'affirment Z. et G.) le diène à la q. Des données de Z. et G. sur la bromuration de leur produit, on peut donc, avec HARRIES [19, p. 813], conclure qu'ils eurent affaire à du dihydrobenzène contenant une quantité considérable de cyclohexène.

(5) Le peu de solubilité dans l'alcool fut signalée par MARKOVNIKOV [7, p. 29] pour un tétrabr. (en réalité celui du diène 1. 4. — *voir plus bas*).

(6) Nous avons redécouvert ce tétrabromure en octobre 1917 (sans avoir connaissance du travail de HARRIES), mais nous avons trouvé F 89/91.

(7) Bromurant le diène à la q., HARRIES [10] obtient, outre les deux tétrabr., le 1. 2. dibrom. R. hexane (E_7 : 87°5), provenant du R. hexène, et déjà rencontré (mais non identifié) par Z. et G. [14]. D'après les quantités relatives des bromures, HARRIES calcule que le diène devait contenir 25 % d'hexène.

(8) CROSSLEY opère sur 6 gr. de diène. Se basant sur la règle de Thiele, il attribue à ce bromure la structure [formule] (1. bromo-Δ^2-tétrahydrobenzène, c'est-à-dire 1. brom. 1. 2. 3. 4. tétrahydrob.). Mais ZELINSKIJ et GORSKIJ [18, p. 2315/6], se basant sur les produits d'oxydation obtenus par Mn O^4 K, contestent cette formule. — Signalons que le 5. chlor. 1. 2. 3. 4. tétrahydrobenzène bout à 142/3°.

(9) Ce que CROSSLEY [12] avait constaté.

5. **Constantes**. — Voici les diverses constantes données dans les Mémoires (désignés entre crochets). Au sujet de l'origine des produits, voir les nos 1, 2.

D = dihydrobenzol.
1. 3 = cyclohexadiène 1. 3.
1. 4 = cyclohexadiène 1. 4.
E_{737} = temp. ébullition sous 737 mm.
$E_{1.3}$∽ = temp. ébull. du diène 1. 3 impur.
F_{D+2Br} = temp. de fusion d'un bibr. de dihydrobenzène.
$E_{1.3.+4Br}$ = temp. d'ébull. d'un tétrabr. de dihydrob. 1. 3.
n_D^{20} = indice de réfraction, à 20°, pour la raie D du sodium.
n_α = indice de réfraction pour la raie α de l'hydrogène.

[2] E_D 81,5∽. **[4]** E_D 84.6. F_{D+4Br} 184/5. E_{713} (dibrom.R.hexane) : 215/20. **[5, 6]** n_α^{20} : 1,4699; P. R. M.$_D$ 26,51. **[7]** E« 1.3 »! ; 767 : 83,6. δ_0^0 (« 1. 3 » !) 8706; δ_0^{20} : 8531; F« 1.3 »! + 4 Br : 184. — E« 1.4 »! ; 757 : 83/6. **[8]** $E_{1.3}$∽ 81/2; δ_{15}^{15} (1. 3∽) : 84987; $\delta_4^{15,5}$: 84785. E_{100} (dibrom. R. hexane *o*) : 145/6. **[9]** $E_{1.3}$∽ 81/2; δ_{15}^{15} : 8261. Rot. magn. 7,385. **[11]** E« 1.3 »! : 81,5; δ_4^{19} (« 1. 3 » !) 8490; $n_D^{21,2}$: 1,47296. — E« 1.4 »! : 81,5; δ_4^{26} (« 1. 4 » !) 8333; n_D^{25} : 1,46806; P. R. M.$_D$ 26,71. **[12]** $E_{1.3}$∽ : 81,5. — Perkin : δ_4^4 : 8476; δ_{15}^{15} : 8377; δ_{25}^{25} : 8296; $\delta_4^{15,4}$: 83659. (Ces constantes sont trop faibles à cause de la présence de cyclohexène.) — $F_{1.3}$∽ + 2 Br : 108/9; E_{28}; 1.3∽ + H Br : 74. **[14]** $E_{1.4}$∽ : 85,5; $F_{1.4}$∽ < —20; δ_4^{20} (1. 4∽ : 8471; δ_4^{15} : 8519; n_D^{20} : 1,4729; P. R. M.$_D$: 26,50 (calc. 26,83); $F_{1.4}$∽ + 4 Br : 188; E_{15}; 1.4∽ + 2 Br : 105; $F_{1.4}$∽ + 2 Br : 95; $E_{1.3}$∽ : 80,5 (« constant »); $F_{1.3}$∽ < —20; δ_4^{15} (1. 3∽) : 8423; δ_4^{20} : 8376; n_D^{20} : 1,4700; P. R. M.$_D$ 26,66; $F_{1.3}$∽ + 2 Br : 99/100; $F_{1.3}$∽ + 4 Br : 140/1. — E_{12} (*o*. dibrom. R. hexane) : 96; F (*p*. dibrom. R. hexane *trans*) F 114. **[16]** $E_{1.3}$∽ 80/1; δ_4^{22} : 8302; n_D^{22} : 1,46420; P. R. M.$_D$ 26,60. **[18]** Monobrom. 1. R. hexène 1. : E 164/6; E_{35} : 69; δ_4^{20} : 1,3901; n_D^{20} : 1,5134; P. R. M. 35,10 (calc. 34,84). **[19]** $E_{1.3}$ 80/,5 (sauf dern. gouttes); $F_{1.3+4Br}$: 87,5; $F_{1.3+4Br}$: 155∽; δ_{20}^{20} (1. 3) : 8421 ≡ δ_4^{20} = 8406; n_D^{20} (1. 3) = 1,47555; P. R. M.$_D$ = 26,76. — $\delta_{18,5}^{18,5}$: 8315; $n_D^{18,5}$: 1,46768. Exaltation à la dispersion : 20 %∽. — Diène par tétrabr. F 88 + Zn : E 80,5; $\delta_{20,5}^{20,5}$: 842; $n_D^{20,5}$: 1,47506; P. R. M. 26,78. **[21]** E_{727}; 1.3 : 78,3/,8; δ_4^{20} : 8404; n_D^{20} = 1,47439; n_α^{20} : 1,47025; P. R. M. 26,80. — E_{14} (brom. 1. R. hexène 1) 50∽.

W. Sobecki [*Ber.* 43 (1910), p. 1038/41] donne pour le Δ^3 bromocyclohexène, C^6H^9Br : E_{15} 54/,5 et E 161,5∽ avec décomp. — Alexei E. Favorskij et W. Boshovskij [*Ann. Ch.* 390 (1912), p. 122/9] donnent pour le 1. 2 dibrom. R. hexène, $C^6H^8Br^2$: E_6 90/2, F 39/40.

Lecat. — *Cyclohexadiène 1. 3 pur :* **E 80,4 ; F — 98** ; δ_4^0 : **85975** ; δ_4^{15} : **8452** ; δ_4^{20} : **84045** ≡ δ_{20}^{20} : **8420** ; n_D^{20} : **1,4753** ; **P. R. M.**$_D$: **26,75**∽. — Bibr. : F 107 ; tétrabr. F 141,2 et F 89/91.

Cyclohexadiène 1. 4 pur : **E 85,6 ; F — 90**∽ ; δ_4^0 : **8655** ; δ_4^{15} : **850** ; n_D^{20} : **1,4736**. — Tétrabr. : F 188.

N. B. — Notre diène 1. 3 à la quinoléine, préparé en 1909 (et qui a servi à étudier la plupart de nos mélanges azéotropiques), avait pour constantes :

E 80,8 ; F — 98 ; δ 8545 ; δ_4^4 : 851 ; δ_4^{20} : 836 ; n_D^{20} : 1,4726.

Celui de 1916 (à la quinoléine) : E 80,7 ; δ 8551 : n_D^{20} : 1,4732 (1).

6. **Bibliographie**. — L'ordre est chronologique. Les numéros gras indiquent les travaux importants.

Baeyer (Adolf von, † vers le 15. X. 1917). — *Ber.* 25 (1892) : *a*) I, art. 152, p. 1037/40 [R. 17. III]. *Chinit, der einfachste Zucker aus der Inositgruppe.* Partic. p. 1039. [*1*]

b) II, art. 272, p. 1840/1 [R. 2. VI]. *Synthese des Dihydrobenzols.* — [*N. B.* — Baeyer aidé par Hans Rupe]. **[2]**

Stohmann (Friedr.), **Langbein** (Herm.). — Journal für praktische Chemie (Leipzig) (2) 48 (1893), f. 8/10 (du 30. X), p. 447/53 [D. Lpz., VI. 93]. *Calorimetrische Untersuchungen. Hydrirung geschlossener Ringe.* [*3*]

Baeyer (A. v.). — Justus Liebigs Annalen der Chemie (Leipzig) 278 (1894), fasc. 1, p. 88/116 [R. 12. XI. 93]. *Ueber die Constitution des Benzols. Neunte Abhandlung. Ueber die Reductionsproducte des Benzols.* Partic. p. 94/6, p. 111/6. [Partie, p. 95/6, due à K. Hoffmann.] **[4]**

Brühl (Julius Wilhelm). — 1. Journal für praktische Chemie (Leipzig) (2) 49 [*157* de la Collection] (1894), fasc. 5/7 (du 29. III), p. 201/94 [D. Heidelberg, II. 94]. *Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols.* Partic. p. 202, 210/1, 239/40, 244/51, 258/9, 271/5. [*5*]

2. *Ber.* 27 (1894) I, p. 1065/83 [D. III. 94 ; R. 27. III]. Titre et résumé de 1. — Partic. p. 1066/9, 1074. [*6*]

(1) L'isobare (R. hexène, R. hexadiène 1. 3) étant pratiquement rectiligne, on pourrait évaluer la proportion de R. hexène d'après la temp. d'ébullition, si l'on pouvait faire abstraction des autres impuretés (benzène, composés bromés, etc.).



Markovnikov (Vladimir V.) — Annalen der Chemie 302 (1898), p. 1/42 [R. 1. VI]. *Derivate der Naphten- oder Cyclohexanreihe. Zweite Mittheilung.* Partic. p. 29/34, 39/42. **[7]**

Fortey (Emily C.). — *J. Ch. Soc. T.* 78 (1898), art. XCV, p. 932/49. *Hexamethylene from American and Galician Petroleum.* Partic. p. 933/4, p. 944/6. Cf. *Proc.* — [*N. B.* p. 946/7 dues à PERKIN]. **[8]**

Kraemer (Gustav Wilhelm), **Spilker** (Adolf). — Dans : MUSPRATT (Sheridan), *Chemie*, 4ᵉ éd., BUNTE, 8, Brunswick 1900, p. 75. **[9]**

Crossley (Arthur William), **Haas** (Paul). — *J. Ch. Soc. Tr.* 83 I (1903), art. LVI, p. 494/504. *Action of Phosphorus Haloids on Dihydroresorcins. Part II. Dihydroresorcin.* Partic. p. 496/8. 503/4. **[10]**

Harries (Karl Dietrich), **Antoni** (Wilhelm). — Annalen der Chemie 328 (1903), fasc. 1, p. 88/120. *Ueber Kohlenwasserstoffe der Cyklohexadienreihe.* [Impr. 12. V]. Partic. p. 88, 93/6, 99, 105/8, 118. **[11]**

Crossley (A. W.). — *J. Ch. Soc. Tr.* 85 II (1904), p. 1403/23, art. CXLII. — *$\Delta^{1:3}$ — Dihydrobenzene.* — *Proc.*, p. 160. — [*N. B.* — Une partie, p. 1417/20, est due à PERKIN]. **[12]**

Zelinskij (Nicolai Dmitrievič), **Gutt** (Johannes). — *Ber.* 41 (1908) II, p. 2074/6, art. 359 [R. 15. VI]. *Über anomale Spaltungsprodukte der Hexahydro-benzoesäure.* Partic. p. 2074. **[13]**

Zelinskij (N. D.), **Gorskij** (Alexander I.). — *Ber.* 41 (1908) II, art. 419, p. 2479/87 [R. 19. VI]. *Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols.* Part. p. 2479/84, 2487. **[14]**

Brühl (J. W.). — *Ber.* 41 (1908) III, éd. 09, art. 581, p. 3712/20 [D. Heidelberg, X. 08.; R. 15. X. 08]. *Uber das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoid-gruppen.* **[15]**

Harries (K. D.), **Splawa-Neymann** (Hans von). — *Ber.* 42 (1909) I, art. 102, p. 693/8 [R. 30. I; lu 8. II]. *Über das sogenannte reine $\Delta^{1:3}$ — Dihydrobenzol und seine Molekularrefraktion.* **[16]**

Auwers (Karl F.). — *Ber.* 42 (1909) II, p. 2424/39 [R. 14. VI]. *Zur Terpinen-Frage.* Partic. p. 2438. **[17]**

Zelinskij (N. D.), **Gorskij** (A. I.). — *Ber.* 44 II (1911), art. 296, p. 2312/6 [R. 6. VII]. *Neues über $\Delta^{1:3}$ — Dihydro-benzol.* **[18]**

Harries (C. D.). — *Ber.* 45 (1912) : *a*) I, art. 107, p. 809/16 [R. 8. III]. *Neues über das $\Delta^{1:3}$ — Cyclo-hexadien.* — *N. B.* : H. aidé par Karl NERESHEIMER. **[19]**

b) II, art. 335, p. 2586 [R. 3. VIII]. *Nachtrag zu meiner Arbeit über $\Delta^{1:3}$ — Cyclo-hexadien.* **[20]**

Willstätter (Richard, Martin), **Hatt** (Daniel). — *Ber.* 45 (1912) II, art. 187, p. 1464/71. [R. 20. IV]. *Abbau des Cyclo-hexans zum Benzol.* Partic. p. 1464/5, 1467/9. **[21]**

Badische Anilin- und Soda-Fabrik : *a*) Pat. Kl. 12ᵒ. Nʳ 255538. Vom 13. I. 1912 [3. I. 13]. *Verfahren zur Darstellung vom partiell hydrierten, cyklischen Kohlenwasserstoffen.* Partim. **[22]**

b) Patente Kl. 12ᵒ. Nʳ 263159. Vom 12. II. 1912 [29. VIII. 13]. *Verfahren zur Darstellung harzartiger Produkte.* **[23]**

Subov (P.). — Žurnal russk. fiz.-chimič. Obščestva. Ch. č. 45 (1913), p. 240/51. [D. 20. III]. Partim. **[24]**

7. Note sur le cyclohexène. — BAEYER [*4*, p. 107/10] obtient le tétrahydrobenzol en chauffant le monobrom. R. hexane avec 5 parties de q. MARKOVNIKOV [*7*, p. 27/9] prépare le R. hexène (qu'il appelle naphtylène ou hexanaphtylène) par l'action de la q. ou de la potasse alcoolique sur le chlorure. On l'obtient en mélange avec le dihydrobenzol 1. 3. en faisant la distillation sèche de l'hexahydrobenzoate de Ba [*13*].

Georg LUNGE et J. AKUNOV [*Z. anorg. Ch.* 24 (1900), p. 191/202] constate la formation de R. hexène par l'action du noir de palladium sur le benzène.

Le mieux est d'enlever H^2O du cyclohexanol ; on obtient ainsi un produit plus pur que par les autres méthodes. ZELINSKIJ et J. ZELIKOV [*Ber.* 34 (1901), p. 325], ainsi que A. JUERY [*B. S. ch. Fr.* (4) 17 (1915), p. 167/75] déshydratent par l'acide oxalique ; J. B. SENDERENS [*C. R.* 154 (1912), p. 1168 (29. IV)] par l'acide sulfurique. Suivant WILLSTÄTTER et HATT [*21*, p. 1466], le meilleur procédé de préparation serait celui de Léon BRUNEL [*B. S. Ch. Fr.* (3) 33 (1905), p. 270/1] qui utilise, comme déshydratant, $ZnCl^2$ (ce qui donne 65 à 70 °/ₒ) ou mieux SO^4KH (d'où un rendement de 82,3 °/ₒ). On peut aussi déshydrater le cyclohexanol par ébullition en présence d'alun ammoniacal [1].

---

[1] *C'est ce que nous avons fait dans notre première préparation de cyclohexène (1909). Voici du reste quelques détails. Le cyclohexanol a été obtenu par hydrogénation du phénol, suivant l'élégante méthode Sabatier. La temp. de 175/80°, indiquée par cet auteur comme maximant la vitesse de la réaction, serait trop basse de quelq. degrés. D'autre part, il y aurait avantage à ne pas soumettre le produit brut à une nouvelle opération. Après diverses rectifications, on a obtenu 450 gr. de cyclohexanol pur (E 160,4/,8 ; F 22,5) pour 29 heures de réduction effective, ce qui fait 15 gr. 5 par heure.* En 1916, nous avons reconnu (en purifiant



Le cyclohexène, bien que très oxydable, l'est moins que les dihydrobenzènes, surtout que la variété 1. 4. Il forme aisément, comme l'indique BAEYER [4], les nitrosite, nitrosate et nitrosochlorure. Cf. O. WALLACH [*Ann. Ch.* 343 (1905), p. 40/53, partim].

Avec le brome on obtient un bibr. liquide $C^6 H^{10} Br^2$, pour lequel BAEYER [4] donne E_{713} : 215/20, avec faible décomposition. $H^2 SO^4$ alcoolique donne une teinte jaune peu caractéristique.

L'ozonide du R. hexène a été étudié par : C. D. HARRIES et H. NERESHEIMER [*Ber.* 39 (1906), p. 2846/50]; C. D. HARRIES et v. SPLAWA-NEYMANN [*Ber.* 41 (1908), p. 3552/8]; C. D. HARRIES [*Ber.* 45 (1912), p. 936/44, partim]. Nous ne signalons pas les nombreux produits d'addition obtenus par L. BRUNEL. — Voir encore ALADAR SKITA et H. RITTER [*Ber.* 44 (1911), p. 668/76].

En ce qui concerne le spectre d'absorption dans l'ultra-violet, voir : W. N. HARTLEY et J. J. DOBBIE [*J. Ch. Soc. Lond. Trans.* 77 (1900), p. 846 suiv., partic. p. 850]; ZELINSKIJ et GORSKIJ [*18*, p. 2314].

Voici les constantes (◆) :

[4] E 82/4∞. **[7]** E_{752} : 83/4; δ_0^0 : 80893. **[8]** E_{764} : 82.3 (const.); δ_{20}^{20} : 7995; δ_{25}^{25} : 7956. **[10]** δ_{15}^{15} : 8034. **[11]** E 83/4; δ_{20}^{20} : 7995; $n_D^{22,1}$: 1,44507. **[12]** E_{768} : 84. — SENDERENS : E 83. — JUÉRY : E 82/3. — AUWERS [*Ann. Ch.* 410 (1915), p. 257 suiv. (R. 19. XI)] : E 83/,5; $\delta_4^{15,6}$: 8143; $n_D^{15,1}$: 1,44921. — LECAT (1909) : **E 82,75**; **δ 8198**; δ_4^{20} : **8005**; **F — 97**; n_D^{20} : **1,4463**.

§ 6. — Isoprène (2. M. butadiène 1. 3.) (1).

1. **Modes de production** (2). — a) *Par la distillation sèche du caoutchouc.* — Le produit de (3) cette distillation est de l'i. mêlé à du tri M. éthylène (4).

b) *Par pyrogénation des vapeurs de térébenthine.* — En faisant passer des vapeurs de térébenthine (t) sur des surfaces portées à 450-750°, on obtient, comme en a), un i. (5) souillé de tri M. éth. (6, 7), mais celui-ci peut être séparé de l'i. [voir n° 2, *b*] et comme la t. n'est pas rare, ce mode de production a encore de l'importance, malgré le faible rendement. Suivant la temp., il varie (7) de 1 ½ à 3 % pour une t. ordinaire. La nature de la t. n'est pas sans influence : la fraction 155/6° (qui correspond au pinène α) donne

---

½ k. de cyclohexanol pour M. WUYTS; que pour débarrasser l'alcool de cyclohexanone (E 156,7), impureté difficile à éliminer, le mieux est de fractionner par congélation : une journée d'un tel fractionnement donne les mêmes résultats que 2 jours de distillations. — *La transformation d'hexahydrophénol en cyclohexène s'est faite (1909) par ébullition en présence d'alun ammoniacal déshydraté; cette opération se fait à l'aide d'un ballon surmonté d'une colonne Young à 8 éléments, jouant le rôle de réfrigérant ascendant. Après 3 rectifications, nous avons obtenu 174 gr. de tétrahydrobenzol pur (E 82,75; F—97), à raison de 24 gr. par heure de déshydratation. En opérant dans un tube chauffé électriquement, le rendement a été sensiblement inférieur quelle que fut la température.* — En 1917, nous avons déshydraté le cyclohexanol par $SO^4 KH$, qui convient mieux que l'alun ammoniacal. (Le E du cyclohexène ainsi obtenu fut : 82,5/,7.)

(◆) N. D. ZELINSKIJ [Ž. 43 (1911), p. 1222/4] crut découvrir un « nouveau cyclohexène, saturé » n'absorbant pas le brome, et de constantes :

$$E\ 77,5/78;\ \delta_4^{20} : 8005;\ n_D^{20} : 1,4416.$$

Cette prétendue nouvelle substance n'est autre que le mélange azéotropique }benzène, R. hexane{ [1908]!

(1) Cet hydrocarbure a une très grande importance théorique et pratique. Nous tâcherons de donner un résumé à peu près complet de la question.

(2) Pour l'obtention de l'isoprène p u r, voir au n° 2.

(3) C'est dans ce produit que T. WILLIAM [*Jahresb. Ch.* 1860, p. 494] découvrit l'i., dont il donna la formule brute exacte : $C^5 H^8$. Il est probable que HIMLY avait obtenu, bien antérieurement, cet hydroc. — Nous verrons plus bas qu'inversement on peut faire du caoutchouc à l'aide de l'isoprène.

(4) Vladimir N. IPATIEV et Nicolaus von WITTORF [*J. prakt. Ch.* (2) 55 (1897), p. 1/4] constatent la présence de tri M. éth. dans leur i. (E 33/8°) obtenu par ce procédé.

(5) William Augustus TILDEN [*J. Ch. Soc. Tr.* 45 (1882), p. 411 s., 910?; *Ch. News* 46 (1882), p. 129 s. *Jahresb. Ch.* 1882, p. 906], qui découvre ce mode de production, donne la formule de structure de l'i. (sans toutefois en affirmer l'exactitude). H. E. FAVORSKIJ et Vl. A. MOKIJEVSKIJ [*Chem. Z.* 1895, p. 101], IPATIEV [*id.* p. 4/13] et W. EULER [*Ber.* 30 (1897), p. 1981/91; *J. prakt. Ch.* 57 (1898), p. 131/59] la confirment.

(6) Vl. A. MOKIJEVSKIJ, *Z. russk. fiz.-ch. Obšč.* 27 (1895), p. 516; *Chem. Ztg.* 1895, p. 101.

(7) MOKIJEVSKIJ, Ž. 30 (1898), fasc. 3, p. 885/900 (d. 3. II). Cf. Z. 36 (1904), procès-verb., p. 912/4.



5,5 % d'i. ([8]). Le rendement croit avec l'aire des surfaces de contact et les métaux divisés joueraient un rôle catalytique ([9]). Il est avantageux d'opérer sous pression réduite ([10]), de diluer les vapeurs et surtout de soustraire le plus rapidement possible l'i. formé à l'action iso-ou polymérisante de la chaleur. Un bon système consiste à faire passer les vapeurs de t. diluées par N dans un tube de fer entouré d'eau chaude et traversé par une hélice de platine incandescente ([11]). La vapeur d'eau remplaçant N donne aussi de bons résultats ([12]).

c) *Par pyrogénation des vapeurs de divers hydrocarbures.* — Le procédé à la t. peut s'étendre à tous les terpènes ([13]). Le limonène ou carvène convient particulièrement bien ([14]), car le rendement qu'il donne atteint 30 et même 50 %, et le produit ([15]) est beaucoup plus pur [cf. nº 2] qu'en partant de pinène.

On peut diluer le terpène par un hydroc. indifférent, tel que b., naphtaline ([16]). On a du reste obtenu l'i. en partant d'autres hydroc. que de terpènes ([17]), notamment en isomérisant le di M. allène ou en hydrogénant des amylènes ([18]), etc.

d) *Par décomposition de resines.* — On a essayé ([19]), mais avec peu de succès, la décomposition de

---

([8]) Charles Holmes HERTY et Joseph O. GRAHAM, *J. Ind. Eng. Ch.* 6 (1910). f. 10, p. 803/4 (d. 27. VII). — *Voici quelques détails sur notre préparation d'i. effectuée en 1909. Térébenthine 155,5/6,5. Tube en verre de 2 cm. 1/2 de diamètre et de 2 m. de long, incliné au 20e; garni intérieurement de fragments d'assiette poreuse. A ce tube fait suite un grand réfrigérant Liebig dans lequel passe un rapide courant d'eau froide (7°). Le flacon récepteur est maintenu à —10/5°. Les vapeurs non condensables passent dans une grande chambre de régulation (d'ailleurs non indispensable), puis alimentent un bec Bünsen qui vaporise la térébenthine. Cette opération n'exige que très peu de surveillance. De 6 k. de pinène 155,5/6,5, on a obtenu après fractionnement : 84 gr. de produit E 18/28 (composé en majeure partie d'P. éth.), 482 gr. E 28/40 (contenant surtout de l'i. et du tri M. éth.), 238 gr. E 40/60 (dissous dans $CHCl^3$, ce produit développe, par NO^3H, une belle coloration bleue, qui va en fonçant jusqu'au bleu de Prusse). En pyrogénant la queue (E 60 et au delà), on n'obtient qu'un rendement bien inférieur à celui de la première opération, et il est préférable de s'en tenir à celle-ci. Le produit E 28/40, soigneusement fractionné, donne 402 gr. E 33/8,5 (rendement : 6,7 %)*. Au sujet de la séparation de l'i., *voir* nº 2, b.

([9]) Ivan I. ANDREÉV [*B. Inst. polyt. P.-le.-Gr.* St-Pét. 21 (1914), p. 313/68 (d. 14. XII. 13)] construit un appareil pour une bonne pyrogénation de la t. Hermann Charles WOLTERECK [brevet angl. 27908 (1909); brevet fr. 423112 (du 28. XI. 1910)] opère à 500° dans un tube contenant de la toile métallique. HEINEMANN [Patente Kl. 12., Nr. 278104. — 7. VI. 1911 (14. IX. 14)] catalyse par Cu ou Ag. pulv. Arthur D. HARRIES et Kurt GOTTLOB [*Ann. Chemie* 383 (1911), p. 228/9] emploient aussi un métal divisé.

([10]) Oswald SILBERRAD. — Pat. Kl. 12., Nr. 240074. — 6. XII. 1910 (26. X. 11). Brevet angl. 4001 (1910).

([11]) BADISCH-ANILIN U. SODA-FABRIK (disons : la BAD.), brevet français 425835 (1911).

([12]) HEINEMANN [Pat. Kl. 12. Nr. 270485. — 23. I. 1913 (16. II. 14)] chauffe la t. en présence de vapeur d'eau ; il y a alors 30 à 65 % d'i. dans les produits distillant au-dessous de 100°.

([13]) BADISCH. – Anilin u. Soda – FABRIK, brevet d'addition français 14542 (1911). — Hermann STAUDINGER et H. W. KLEVER [*Ber.* 44 (1911), p. 2212/5], en faisant passer sur un fil de Pt incandescent du dipentène mélangé à N sous 2 mm., obtiennent de l'i. avec 60 % de tri M. éth. La CH. FABR. AUF AKTIEN VORM. E. SCHERING [Pat. Kl. 12. Nr. 260934. — 13. I. 11 (10. VI. 13). — Brevet fr. 438789 (1912)] ainsi que A. W. SCHORGER et R. SAYRE [*J. Ind. Eng. Ch.* 7 (1915), fasc. janv. p. 924/6] utilisent le pinène β (nopinène). Dans une importante étude sur des méthodes de préparation de l'i. et homologues [*Z. russk. fiz.-ch. Obšc.* 47 (1915), p. 1947 s. (d. 17. XII)], Ivan von OSTROMYSSLENSKIJ obtient l'i. par dépolymérisation du myrcène, du limonène, du pinène et d'autres terpènes naturels. Cf. K. GOTTLOB [Pat. K. 12., Nr. 249947. — 3. XII. 1910 (3. VIII. 12)], H. STAUDINGER [Pat. Kl. 12. Nr. 257640.— 4. IX. 1910 (17. III. 13)], Ernst STERN [*Ch. Ztg.* 37 (1913), p. 789/93 (3. VII)].

([14]) H. STAUDINGER et O. SILBERRAD, *Ber.* 44 (1911), p. 2212 et suiv.

([15]) K. HARRIES et K. GOTTLOB, *Annalen der Chemie* 383 (1911), p. 228/9.

([16]) I. OSTROMYSSLENSKIJ, br. belge 244622 (1912).— Cf. Pat. Kl. 12., Nr. 266402. — 10. I. 1912 [25. X. 13].

([17]) Dès 1907, HEINEMANN [br. angl. 21774] faisait passer le mélange (C^2H^2, C^2H^4, CH^3Cl) dans un tube au rouge naissant; d'où un rendement en i. de 30 %. Mais c'est en vain que C. D. HARRIES [*Gummi-Zeitung* 24 (1910), p. 25] essaie d'obtenir l'i. à partir de C^2H^2.

([18]) BAD. FABRIK. Par le di M. allène : Pat. Kl. 12. Nr. 251216. — 13. V. 1911 (16. IX. 1912). Par le tri M. éth. : Nr. 258255. — 31. V. 1912 (12. IV. 13). Par l'P. acétylène ou en partant d'hydroc. cycliques hydrogénés : Nr. 252499. — 25. V. 1911 (23. X. 12). — Cf. STAUDINGER, *al.* [*Ber.* 46 (1913), p. 2466/77 (d. 12; r. 26. VII); OSTROMYSSLENSKIJ [Pat. Kl. 12., Nr. 276185. — 29. III. 1913 (4. VII. 1914)]. — PERKIN et Charles WEIZMANN obtiennent l'isoprène en hydrogénant des amylènes en tube incandescent.

([19]) BLACK et D. A. MORTON, brevet anglais 27397 (1909).

résines, et l'on a soumis ([20]) la colophane, le copal, etc., à l'action d'une température de 250-450°.

e) ***A partir de dérivés halogénés.*** — En traitant le bibr. de tri M. éth. par KOH alcoolique, on obtient du tri M. allène; celui-ci soumis à HBr donne un bibr. que KOH alc. transforme en i. ([21]). Mais ce procédé, outre qu'il est d'application difficile, ne donne qu'un faible rendement et l'i. est souillé ([22]) de di M. allène as. (2. M. butadiène 2. 3) [cf. n° 2].

En distillant l'acide α α di M. β γ bromobut., on obtient une lactone que le chauffage en présence de quinoléine transforme en isoprène ([23]).

En chauffant vers 400° le dichlor.R. hexane, on obtient ([24]) encore de l'i., de même qu'en portant à une température convenable certains mono- ou dichlorhydrates de terpènes à 1 ou 2 doubles soudures ([25]).

Un autre procédé ([26]) consiste à éliminer, à l'aide de stéarate de Na, 2 H Cl du 1. 3. dichlorisopentane ou du chlorisoamylène, ou encore en faisant agir Zn pulvérulent sur le tétrabromisopentane. Le rendement est satisfaisant ([27]).

f) ***A partir d'alcools.*** — La déshydratation ([28]) de l'isopropénylcarb. donne l'i., de même que celle du glycol $\bar{A}$ ([29]).

En faisant passer le M. R. hexanol *o.* dans un tube, à 600°, rempli d'alumine, on obtient, outre C^2H^4, de l'i. avec un assez bon rendement ([30]).

On peut encore partir du β M. butane 1. 3. diol ou bien déshydrater le 3. M. buténol ([31]).

L'alc. A.3. perdant H^2O donne le tri M. éth. que l'on peut traiter par la méthode d'Ipatiev [voir en e)] ([32]).

([20]) Samuel A. Matthews et Shange, brevet anglais 4620 (1910).

([21]) N. Ipatiev, *J. praktische Chemie* (2) 55 (1897), p. 4/13.

([22]) Harries [*Annalen der Chemie* 383 (1911), p. 159] le prouve péremptoirement.

([23]) Edm. Émile Blaise et Alfred Pierre Courtot, *Bull. Soc. chim. Fr.* (3) 35 (1904), p. 993 et suiv.

([24]) Bad. Fabrik, Pat. Kl. 12., Nr. 255538. — 23. I. 1912 (3. I. 1913).

([25]) Albert Gerlach et Rudolf Koetschau, Pat. Kl. 12, Nr. 268722. — 10. IX. 1912 (29. XII. 13). Ces auteurs obtiennent de même des homologues de l'isoprène.

([26]) Ostromysslenskij, *Ž. russk. fiz.-chim. Obščestva* 47 (1915), p. 1947/78 (d. 17. XII).

([27]) Beaucoup d'autres dérivés halogénés ont été utilisés. Perkin, Matthews et Shange partent de dér. hal. de l'isopentane, du β dichlorpropane [br. anglais 4189 (1910); cf. C. D. Harries, Pat. Kl. 12., N. 243075. — 3. VIII. 1910 (31. II. 1912); *Ann. Chem.* 383 (1911), p. 175/9] ou de l'octane [brevet franç. 429225] qu'ils traitent par KOH, par la di É. aniline ou encore par l'éthylate Na. La Bad. traite par la chaux ou par d'autres substances. [Pat. Kl. 12, Nr. 264007. — 30. IX. 1910 (9. IX. 13); cf. 264008. — 15. III. 1911 (8. IX. 13)] le br. de tri M. éth., des dihalogénures d'hydroc. paraffiniques, des monohalogénures d'alcools, etc. Cette firme obtient encore l'i. en partant de 2. chlorisopentane [Pat. Kl. 12., Nr. 275199. — 12. VI. 1912 (11. VI. 14)]. Les Elberfelder Farbenfabr. vorm. Bayer [br. allem. 31662] traitent par un alcali des composés de la forme



Ostromysslenskij [br. belge 244501 (1912)] polymérise par la chaleur les br. ou chl. de vinyle. Voir encore : Géza Austerweil [Pat. Kl. 12., Nr. 245180. — 2. VIII. 1910 (28. III. 12)], Bad. [Pat. Kl. 12. Nr. 255519. — 15. III. 1911 (3. I. 13); 264008. — 15. III. 1911 (8. IX. 13)]. Enfin, il n'est pas sans intérêt de signaler qu'on obtient [Perkin, jun., *J. Soc. Ch. Ind.* 1912, f. du 15. VII] le butadiène en faisant agir, vers 400°, la chaux sodée sur le dichlorbutane (obtenu par $C^2Ca \rightarrow C^2H^2 \rightarrow$ ald. $\rightarrow$ aldol CHO).

([28]) Dès 1880, François Couturier transformait la pinacone en β. γ di M. butadiène, par l'action de H^2SO^4. La déshydratation peut se faire [br. fr. 417275 (1910)] par les acides sulfoniques. Cf. André Dubosc [*Le Caoutchouc et la Gutta-Percha*, 15 oct., 15 nov. 1912].

([29]) Ostromysslenskij, *Z. fiziko-chim. Obščestva* 47 (1915), p. 1947.

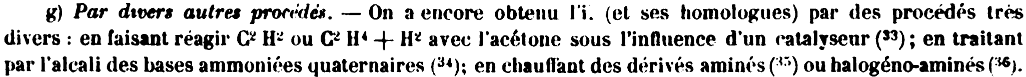
([30]) Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer. — Pat. Kl. 12., Nr. 241895. — 12. III. 1910 (15. XII. 11).

([31]) Farb. — Pat. Kl. 12., Nr. 261642. Le 24. XII. 1911 (26. VI. 13). — 288271. Le 11. XII. 1913 (23. X. 1915).

([32]) Cf. L. P. Kyriakidès : *J. Am. Chem. S.* 36 (1914), fasc. mai, p. 980/1005 (d. 4. III). Partim. — Associé à un grand nombre de chercheurs, Perkin jun. a également tenté de préparer avantageusement les hydrocarb. de la série du butadiène par la voie des alcools. Il transforme [*J. Soc. Ch. Ind.* 31 (1912), p. 616/24]

g) ***Par divers autres procédés.*** — **On a encore obtenu l'i. (et ses homologues) par des procédés très divers : en faisant réagir C^2H^2 ou $C^2H^4 + H^2$ avec l'acétone sous l'influence d'un catalyseur (33); en traitant par l'alcali des bases ammoniées quaternaires (34); en chauffant des dérivés aminés (35) ou halogéno-aminés (36).**

On a utilisé aussi le pyrotartrate d'éthyle (37), des huiles de fusel (38), l'acide acétyl-acrylique



(*ex* acétone) (39).

La déshydratation, à haute température, du M. 1. butanal donne (40) de l'i. souillé de tri M. éthylène. L'élimination de l'acide acétique de l'acétate amylénique se fait (41) avec formation d'isoprène (42).

2. Préparation de l'isoprène pur. — a) ***Méthode d'Euler.*** — **Il est possible d'obtenir de l'i. pur à partir de β. M. pyrrolidine (43), mais cette méthode est laborieuse et le rendement est très faible (44).**

b) *Méthode de Mokijevskij* (45). — On bromure le mélange i.-tri M. éth. provenant de la pyrogénation de la térébenthine; on fractionne le bibr. d'i. (E_{12} : 90/4°) et on le traite par Zn pulvérulent (46).

---

l'alc. B. en chl. B., puis en un bichl., d'où la chaux sodée donne le butadiène; de même l'i., en partant d'alc. A. Cf. PERKIN, MATTHEWS et SHANGE [br. angl. 5931 (1910)]. HARRIES [*Ann. Ch.* 383 (1911), p. 181] produit le butadiène par des transformations compliquées de l'alc. B. 2. (*ex* M. É. cétone).

(33) MATTHEWS et SHANGE, brevet anglais 29566 (1909).

(34) FARB. — Pat. Kl. 12. Nr. 247144. — 21. I. 1911 (24. I. 12); Nr. 247271. — 2. II. 1911 (25. V. 1912).

(35) Pat. Kl. 12., Nr. 261876. — 31. V. 1912 (2. VII. 13).

(36) Pat. Kl. 12., Nr. 267040. — 21. VI. 1912 (8. XI. 13).

(37) Heinrich NERESHEIMER, *Moniteur scient.*, mai 1912; Pat. Kl. 12., Nr. 231806 (ELB. FABR.).

(38) O. NAUCK, Pat. Kl. 12., Nr. 264902. — 15. V. 1912 (27. IX. 13).

(39) ELB. FABR. — Pat. Kl. 12., Nr. 242612. En 1906, HARRIES avait obtenu l'i. en appliquant la méthode de Grignard à l'éther acrylique. Le produit obtenu renferme du di M. allène asymétrique.

(40) KYRIAKIDÈS, *J. Am. Ch. S.* 36 (1914), fasc. avril, p. 663/70.

(41) OSTROMYSSLENSKIJ, *Ž. russk. fiz.-chim. Obščestva* 47 (1915), p. 1947 suiv.

(42) Divers procédés brevetés de préparation de l'i. et homologues font usage d'ald. B, val., etc. — Signalons enfin les recherches de Paul STRAUMER [*Elektroch. Z.* 20 (1913), fasc. avril, p. 1/2], de la BAD. [Pat. Kl. 39b, Nr. 281966. — 2. VIII. 1913 (8. II. 15); Nr. 255786. — 27. I. 1912 (20. 1. 13); Kl. 12. Nr. 268100. — 9. VIII. 1912 (8. XII. 1913)], de Court GROSS [Pat. Kl. 12. Nr. 266403. — 6. VII. 1912 (23. X. 13)] et de C. HARRIES [Pat. Kl. 12., Nr. 243076 (31. I. 1912)].

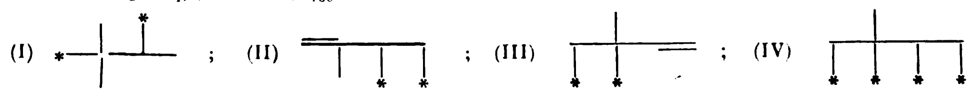
(43) Suivant la méthode de CIAMICIAN et MAGNAGHI [*Gazz. chim.* 15 (1895), p. 485; *Ber.* 18 (1885), p. 2080], qui obtiennent le butadiène à partir de pyrrolidine.

(44) Au point que l'auteur n'a pu [*Ber.* 30 (1897), p. 1989/91; *J. prakt. Ch.* 57 (1898), p. 131/59] déterminer les constantes physiques.

(45) *Ž. russk. fiz.-chim. Obščestva* 30 (1898), fasc. 3, p. 885/900 (d. 3. II).

(46) *Voici quelques détails au sujet de ces opérations, que nous avons effectuées en 1909, lors de notre première préparation d'i. Tout d'abord, on a constaté que la séparation entre les substances i. et tri M. éth. est impossible par congélation dans l'air liquide; de même par voie azéotropique si l'on se sert d'alc. M.

On a alors suivi la méthode de Mokijevskij, en partant du produit E 33/8,5 (*voir* n° 1, b, note 8). 375 gr. de ce mélange ont absorbé 1 k. 755 ce brome. Cette substance a été incorporée goutte à goutte (ce qui a exigé 12 h.), la masse, constamment agitée, étant maintenue aux environs de —10°. Vers la fin, il se produit assez bien de H Br, la formation de tétrabr. n'étant jamais complète (MOKIJEVSKIJ indique que 15 gr. de bibr. ne peuvent donner plus de 11 gr. de tétrabr., mais nous croyons que ce chiffre est un peu trop faible). Après lavage à l'eau alcaline, etc., une partie (1221 gr.) du mélange des br. est fractionnée sous 13mm5 et avec une vitesse de distillation très régulière de 2 gouttes en 3″; d'où les trois fractions suivantes (outre un résidu fixe, brunâtre) : *a*) 279 gr. $E_{13\cdot5}$: 69/85, produit composé principalement de bibr. de tri M. éth. (I), le 2. 3. dibrom. 3. M. butane (δ 1,573); *b*) 336 gr. $E_{13\cdot5}$: 85/130°, renfermant surtout les bibr. d'i. (II et III), dont le β. γ. dibrom. β M α butène; *c*) 547 gr. $E_{13\cdot5}$: 130/73 (E_{760} : 275∞), contenant le tétrabr. d'i. ou tétrabrompentane (IV).



Après 3 tours de fractionnement, on obtient : *a*) 220 gr. de bibr. de tri M. éth. $E_{13\cdot5}$: 70/3; *b*) 284 gr. de bibr. i. $E_{13\cdot5}$: 95/8° (F—19; contrairement aux deux autres, ce produit, instable, se colore d'une manière intense au bout de quelques heures, même flacon rempli et à l'obscurité); *c*) 447,5 gr. de tétrabr. i. $E_{13\cdot5}$: 157,5-161,5.

c) *Méthode de Neresheimer* (47). — On transforme le β. M. tétraméthylène-glycol en bromure lequel donne l'i., soit par l'action de la quinoléine (première méthode), soit (seconde méthode) par la tri M. am. alcoolique (48). Le rendement dépasse 50 % et l'i. obtenu ne contient que très peu de diméthylallène.

d) *Méthode de Hoffmann* (49). — On oxyde le M. R. hexanol 4. (obtenu en hydrogénant le *p*. crésol) en acide β. M. adipique ; on transforme celui-ci en une diamide, donnant, par HOCl, la β. M. tétraméth.-diamine NH^2 NH^2 ; par méthylation et saponification on obtient un i. très pur, ayant à peu près les mêmes constantes que celui de la méthode de Neresheimer. Mais le procédé Hoffmann est difficile à appliquer dans un laboratoire ordinaire.

e) *Par pyrogénation du limonène*. — Harries (50) signale que la pyrogénation du limonène en présence d'un fil de Pt incandescent donne, avec un excellent rendement, un i. aussi pur que celui des méthodes de Neresheimer et de Hoffmann.

En vue de préparer de l'i. très pur (devant servir à étudier des systèmes azéotropiques), nous appliquons cette méthode (sept. 1917), mais avec diverses variantes. Nous utilisons du carvène 177,6-177,9°, additionné de son poids de benzène et de naphtaline. Les vapeurs de ce mélange ternaire, diluées par N, traversent un tube contenant quelques grammes de Cu à l'état de grande division. Ce tube est traversé par une hélice de Pt incandescente, et entouré d'eau à 95°∞. D'où un rendement de 41,3 % en i. E 33,7-34,4°. Après rectification par voie azéotropique (51), nous obtenons E 34,1 ∞ (52).

f) *Méthode de Kučerov* (53). — Par l'action de KOH sur le br. di M. triméth., on obtiendrait un i. pur.

g) *A partir d'isopentane*. — Alors que la plupart des procédés par transformation d'hydrocarbures donnent un i. souillé de di M. allène, on peut obtenir à l'aide d'isopentane un produit assez pur. On le purifie du reste en utilisant la propriété qu'il a de former avec SO^2 une combinaison cristallisable (54).

h) *Procédé de Schering*. — On fait agir H Cl sur de l'i. impur et on rectifie les chlorures obtenus ; on chauffe alors la fraction 143/7° avec de la quinoléine (55).

3. **Constantes et propriétés.** — Voici les constantes, en suivant l'ordre chronologique. Tilden (5) : E 34/5 ; δ^{18} : 6766 ; n_D^{18} : 1,4079 ; P. R. M. : 24,84. — Par distillation sèche du caoutchouc : E 34/5 ; δ^{18} : 6709 ; n_D^{18} : 1,4041 ; P. R. M. : 24,84. — Ipatiev (4) : E 33/8. — Ipatiev (21) : E 32/3 ; δ^{18} : 6742 ; n_D^{18} : 1,40777 ; P. R. M. : 24,87. — Euler (44) : E 33/9. — Mokijevskij (45) : E 33,5 ; δ 6989 ; δ^{19} : 6794. — Blaise (23) : E 36. — Harries, Neresheimer (47), première méthode : E 30/7 ; δ^{19} : 678 ; n_D^{19} : 1,41271 ; P. R. M. : 25,02 ; deuxième méthode : E 36/7° ; δ^{21} : 6804 ; n_D^{21} : 1,42267 ; P. R. M. : 25,45 (exalt. 41,3 %). — Harries, Gottlob (15) [par

---

Le bibr. de tri M. éth. (E_{760} : 172/4 avec décomp.) a été réservé à la préparation du di M. allène (voir à ce mot, § 2, p. 287, note).

Pour transformer les bibr. d'i. en hydroc., on fait agir Zn pulv. sur les br. en solution alcoolique. On laisse tomber goutte à goutte les br. dans l'alcool. Le bibr. a ainsi donné 41,3 gr. d'i. brut. La transformation du tétrabr. (non réalisée avant nous) est plus malaisée, à cause du boursouflement de la masse ; néanmoins, le rendement en i. n'est guère inférieur à ce qu'il est pour le bibr. En rectifiant ces produits, on obtient 56,5 gr. d'i. : E 34,8 ; F < —128 ; δ 6999, δ^{20} : 6815 ; n_D^{20} : 1,4218.*

(47) Inaug.-Diss., Kiel 1911. *Über das β-Methyltetramethylenglykol und seine Überführung in Isopren.* Les résultats de cet intéressant travail sont exposés par Harries, *Annalen Chemie* 383 (1911), p. 157/227 [R. 26. VI ; imp. 18. VIII]. *Über Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten.* Partic. p. 167/75.

(48) Cf. ce qui a lieu pour le cyclohexadiène 1. 3. (§ 5, n° 3).

(49) Fritz H. (Elberf. Fabriken), brevet allemand 28390. IV, 39 (1911) ; cf. 221849 ; 241897.

(50) *Annalen der Chemie* 383 (1911), p. 167/75.

(51) On consultera notre *Table de substances permettant le fractionnement de systèmes liquides.*

(52) Nous exposerons les détails de cette préparation dans une note spéciale.

(53) *Ž. russk. fiz.-chim. Obšc.* 45 (1913), p. 1634/54, partim [opéré en 1908/9 ; d. 30. V ; r. 16. IX. 13].

(54) Bad. Fabrik. — Pat. Kl. 12., Nr. 280596. Le 28. V. 1911 (21. XI. 1914).

(55) Signalons aussi un procédé de purification, dû à Ostromysslenskij [Pat. Kl. 12., Nr. 276185. — 29. III. 1913 (4. VII. 14)]. Cet auteur donne ensuite un procédé pour obtenir l'i. à l'état de pureté, en faisant [Ž. 47 (1915), p. 1983/8 (d. 17. XII)] agir un alcali sur certains dérivés halogénés. Il donne en outre un nouveau procédé de purification.



térébenthine + dipentène] : E 35,5/36 ; $\delta_4^{18,5}$: 6815 ; $n_D^{18,5}$: 1,42117 ; P. R. M. : 25,33. — HOFFMANN ([49]) : 33 4°. NERESHEIMER ([37]) : E 30/7 ; δ_4^{21} : 6793 ; n_D^{21} : 1,42267 ; exalt. 1,12. — KUČEROV ([53]) : $E_{758,5}$: 34,5 ; δ 7008 : δ_4^{20} : 6810 ; n_D^{20} : 1,42157. — S. LEBEDEV ([56]) : E 34,5/35 ; δ_4^{20} : 6803 ; n_D^{20} : 1,42207. — STEIMMIG ([57, 58]) : E 33,5/34 ; $\delta_4^{18,5}$: 6785. — HARRIES ([58]) : E_{762} : 33,75/34,0 ; $\delta_4^{16,6}$: 6867 ; $n_D^{16,5}$: 1,42617. — OSTROMYSSLENSKIJ ([55]) [en 1915] : E 34 (« presque constant »). — X. [en 1917] : E 34,5 ; δ_4^{10} : 685.

LECAT : 1909 : **E 34,8** ; **F<—128** ; **δ 6999** ; **δ^{20} : 6815** ; **n_D^{20} : 1,4218** (pyrogénation du pinène α et action du Zn sur le bibromure d'isoprène).

1917, sept. : **E 34,1** ; **δ 7008** ; **δ_4^{18} : 6840** ; **n_D^{18} : 1,4065** (pyrogénation du carvène);

1917, déc. : **E 34,3** ; **δ 7002** ; **δ_4^{20} : 6815** ; **n_D^{20} : 1,42145** (id.) .

GADZIATZKIJ ([59]) dérive de l'i. un alcool et il découvre la transformation de l'i. en di M. allène as., par chauffage de l'i. avec H Cl alcoolique.

L'isoprène s'additionne HO Cl. Il donne deux bibromures : E_{12} : 60/4 et 90/4. Ce dernier donne l'i. par Zn pulvérulent. Le tétrabr. bout à 155-160° ([60]). En faisant agir H Br sur le mélange i- di M. allène, on obtient ([61]) : un br. tertiaire d'i. dont δ_0^0 : 1,3075 ; δ_0^{20} : 1,2819 ; un br. de di M. allène dont δ_0^0 : 1,3070 ; δ_0^{20} : 1,2803. Par l'action de K^2CO^3, chacun de ces br. donne l'alcool isoprénique : E 97,5 ; δ_0^0 : 8415 ; δ_0^{20} : 8242. D'où MOKIJEVSKIJ conclut que l'i. est le β. M. divinyle.

L. KUČEROV ([53]) constate qu'on passe de l'i. au di M. allène par le bromhydrate de q., qui se reconstitue ; mais la transformation inverse serait impossible.

En 1915, OSTROMYSSLENSKIJ ([55]) a étudié en détail les propriétés de l'isoprène.

4. **Polymérisation. Caoutchouc artificiel.** — Profitons de l'occasion pour signaler les recherches faites au sujet de la polymérisation de l'i., en vue de l'obtention de caoutchouc artificiel. C'est un des problèmes les plus intéressants et les plus importants de la chimie industrielle. Le c. pur serait constitué par du 1. 5. di M. cycloctadiène polym. abondamment, un nombre inconnu de fois ([62]).

Tous les corps du type sont susceptibles de se polymériser en donnant du c. ; mais c'est l'i. qui est toujours la substance la plus importante, au moins dans les recherches de laboratoire ([63]). Dès 1911, les ELBERFELDER FABRIKEN prouvèrent que le c. synthétique a les mêmes propriétés que le c. naturel et peut servir aux mêmes usages ; mais les rendements sont encore très faibles et le prix de revient trop élevé ; de sorte que le produit naturel n'est pas encore détrôné.

On constata ([64]) d'abord que H Cl effectue la transformation. Plus tard, on observa ([65]) que la conservation en flacon polymérise l'i. au bout de quelques années.

Diverses substances ont été essayées dans le but d'activer la polym. L'action de O ou de O^3, à chaud, est rapide ([66]), mais le produit est fort oxydé. On a employé : d'abord les ac. formique ([67]) et acétique ([68]), les

---

([56]) *Z. russk. fiz.-chim. Obšč.* 45 (1913), p. 1249/388, partim.

([57]) *Ber.* 47 (1914), p. 852/3 (R. 28. II).

([58]) HARRIES, *Ber.* 47 (1914), p. 1999/2003 (R. 29. V ; impr. 27. VI). *Zur Kenntnis der physikalischen Konstanten des Isoprens.* — HARRIES croit que STEIMMIG a eu affaire à un isomère de l'i. H. détermine les constantes en se basant sur les E des diverses fractions des produits obtenus notamment par les ELBERF. FABR. (BAYER) et par la BADISCHE FABRIK.

([59]) *Bull. Soc. Chim. Fr.* (2) 47 (1887), p. 168; *Jahresb. Ch.* 1887, p. 700 ; *Z.*, 20 (1888), p. 1 s., 706 s.

([60]) MOKIJEVSKIJ ([45]). Cf. *Ž.* 27 (1895), p. 516 et suiv.; *Chem. Zeitung* 1895, n° 101.

([61]) MOKIJEVSKIJ, *Ž.* 32 (1900), p. 207/16 (d. III. 1899 ; r. 11. VI).

([62]) C. D. HARRIES l'a fait connaître dans une conférence donnée, le 12 mars 1910, devant la Société des Ingénieurs et Architectes autrichiens. Cf. *Gummi-Zeitung* 24 (1910), p. 25 et s. — Notons que divers hydroc. cycliques à 8 chaînons avaient été préparés dès 1905, par WILLSTÄTTER et HARRIES.

([63]) Vient ensuite le β γ. di M. butadiène . Dans les plantes laticifères, le caoutchouc se forme par polymérisation de l'isoprène.

([64]) G. BOUCHARDAT. — *C. R.* 80 (1875), p. 1446 ; 89 (1879), p. 1117 ; *B. S. ch. Fr.* (2) 24 (1875), p. 108 et s.; *Ber.* 8 (1875), p. 904 et s., *Jahresb. Chemie* 1879, p. 577.

([65]) TILDEN. — Voir ([5]).

([66]) HEINEMANN, brevet anglais 24236 (1910) : brevet français 430658 (7. VI. 1911). Cf. HARRIES, *Ann. Chemie* 383 (1911), p. 187/9.

([67]) Brevet allemand 235686.

([68]) HARRIES. — *Ann. Chemie*, 18 août et 7 nov. 1911 (d. 26. VI) ; *Moniteur scient.* mai 1912.



anhydrides d'acides organiques (69); puis des composés neutres ou alcalins (70), tels que Na Cl, des hydrates alcalins ou alcalins-terreux, des carbonates, etc., agissant à 110°. Les métaux alcalins ou alcalino-terreux, à 50-60°, conviennent très bien. Par exemple, avec Na en fil, l'i. est complètement polym. en quelques heures à basse temp., et le c. obtenu ainsi est le meilleur (71). Phénomène rappelant ce qui a lieu pour la cristallisation, en incorporant à l'i. du c. déjà formé (72), on favorise singulièrement l'opération (73).

---

(69) CHEM. FABRIK de SCHERING. — Brevet français 433825 (1911).

(70) BAD. FABRIK, brevet français 417170; brevet anglais 14281.

(71) MATTHEWS, PERKIN, HARRIES.

(72) Brevet allemand 248399 (1911); br. belge 239466 (1911). — HARRIES [*Ann. Chem.* 383 (1911), p. 189/221] a étudié aussi les produits secondaires de la polym. de l'i., du butadiène [cf. p. 179/83] et du di M. butadiène [cf. p. 182/4]. — Citons enfin, par ordre chronologique, les travaux suivants sur la synthèse du c. à partir d'i. ou de di M. butadiène. Samuel Schrowder PICKLES [*J. Ch. S. Tr.* 97 (1910), p. 1085/90, fasc. VI]; HARRIES [*Gummi-Z.* 24 (1910), p. 850/4 (12. III)]; LEBEDEV [Ž. 42 (1910), p. 949]; FARB. [Pat. Kl. 39b, Nr. 254548. — 13. XII. 1910 (6. XII. 12); Kl. 12. Nr. 247145. — 2. II. 1911 (21. V. 1912); Kl. 12., Nr. 264925. — 16. IV. 1912 (23. IX. 13); Kl. 39b., Nr. 264959. — 21. VII. 1912 (24. IX. 13)]; P. SILBERRAD [*Gummi-Z.* 25 (1911), p. 1958/60]; HARRIES [*Z. angew. Ch.* 25 (1912), p. 1457/62]; Fritz HOFFMANN [*Chem. Z.* 36 (1912), p. 946; *Z. angew. Ch.* 25 (1912), p. 1460/7, p. 1858/9]; C. D. HARRIES [*Ber.* 22 (déc. 1912), p. 552/5]; Harold Edward POTTS [*J. S. Ch. Ind.* 32 (1913), p. 564/8; *Gummi-Z.* 27 (1913), p. 1792/4 (1. VIII)]; Serge V. LEBEDEV [*Ž.* 45 (1913), p. 1249/388 (partim)]; G. STEIMMIG [*Ber.* 47 (1914), p. 350/4 (R. 6. I), 852/3 (R. 28. II)]; HARRIES [*Ber.* 47 (1914), p. 673/7 (R. 10. II); 48 (1915), p. 863/8]; OSTROMYSSLENSKIJ [*Ž. russk. fiz.-chim. Obšč.* 47 (1915), p. 1910/5, 1941/7].

(73) Les substances les plus diverses et les plus hétéroclites ont été essayées en vue de hâter la polymérisation de l'isoprène. Dans l'industrie, il n'importe guère de comprendre; tout procédé est bon, pourvu qu'il marche : la science est dédaignée dès qu'on peut s'en passer.

Ajoutons que la surabondance insensée des brevets qui se prennent presque en tous pays témoigne que le mobile de beaucoup d'inventeurs industriels est bien moins le noble désir de contribuer au progrès, que l'inqualifiable passion d'attirer à soi l'or vil.

C'est, du reste, l'esprit égoïste et terriblement chauvin de ce triste commencement de siècle, marqué par une formidable régression morale. Cette mentalité payenne est la vraie cause profonde du cataclysme de 1914/8 : le principe de la guerre se trouve dans la cupidité.

Aux gens qui réclament des savants le moyen de gagner le plus d'argent possible, il conviendrait de demander, avec H. POINCARÉ (1897) : à quoi bon accumuler tant de richesses, si pour avoir le temps de les acquérir il faut négliger l'Art et la Science

Et propter vitam, vivendi perdere causas.

« Le savant n'étudie pas la nature parce que cela est utile, il l'étudie parce qu'il y prend plaisir, et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. » Il a pour devise, non de travailler pour vivre, mais de vivre pour travailler; il ignore l'appétit de l'argent et il est même indifférent à la gloire. Sa bonne passion ne demande qu'une seule chose : qu'on lui laisse la joie tranquille de faire de la science pure. Aussi l'homme de science ne peut-il manquer d'être pacifique et pacifiste ardent; pour lui la paix sera toujours, ainsi que le proclame BRIALMONT lui-même, « le premier de tous les bienfaits ».

Du reste, comme le dit admirablement Maurice d'OCAGNE (1893), n'est-ce point un des plus beaux et des plus nobles privilèges de la science pure, que de faire oublier aux hommes les divisions nées, en ce bas monde, des imperfections de leur nature et du jeu de leurs passions, et de les arracher aux conflits qui en sont la suite, pour les unir tous, dans un effort qui ne connait ni les frontières, ni les partis, à la recherche de la vérité?

Malheureusement, la cupidité et le besoin effréné de jouissances naquirent sur la planète ... En 1914, on pouvait se demander si vraiment le monde n'allait pas, pour employer l'énergique expression du maréchal DE MOLTKE, « se perdre dans la pourriture et le matérialisme ». Certaine presse antireligieuse ou soi-disant « neutre », était, j'y reviendrai longuement ailleurs, pervertie à un degré réellement inimaginable, au point de glorifier les pires turpitudes; et, dans un éloquent article prophétique, un journal belge a pu (fin juin 1914) espérer voir cette monstrueuse ordure lavée dans le sang sur un immense champ de bataille ... Et, effectivement, la guerre a fait expier (mais combien durement!) à l'Humanité, outre le chauvinisme, les terribles méfaits causés par la soi-disant « libre-pensée », religion laïque qui érige en dogme philosophique la négation de ce qui ne lui plait pas.

Mais la guerre, fléau né du crime, comprend elle-même bien des crimes, et ce n'est pas là que réside la vraie solution. Les maux présents témoignent à l'évidence de l'impérieuse nécessité, reconnue depuis

longtemps par l'illustre Taine, d'un retour à l'Église. La civilisation l'exige absolument. Quand il sera accompli, les armées pourront être mises au ban de l'économie mondiale et la guerre disparaîtra de la surface du globe. « Au lieu d'être séparées comme des particules de mercure cherchant vainement à se rejoindre, les nations seront englobées dans une vaste sphère d'harmonie »; ce sera la paix chrétienne. Et les peuples chanteront la gloire de la Providence!

Addition à la note p. 269/70. — Cette dernière feuille allait être tirée, quand nous parvint une seconde lettre (datée 5. IV) de M. Wuyts, tout à fait inattendue et beaucoup plus longue que l'autre. Il s'y évertue à s'excuser. Nous y avons de suite répliqué longuement. La mise en pages et l'urgence nous interdisent l'insertion intégrale, qui serait du reste inutile, mais que nous aurions désirée par principe, car nous évitons autant de nous départir de la plus stricte impartialité que de la plus rigoureuse exactitude.

Voici donc l'essentiel : « *Je me décide à répondre à certaines de vos questions* ». — A certaines; en effet, beaucoup de points intéressants sont négligés : il n'est rien dit notamment de la petite affaire des mercaptans, dont nous avons fait un exposé (p. 269) bref et atténué; rien du refus d'ordonner au garçon de nous aider au nettoyage de nos récipients; etc.

Le 30. X. 1909, notre correspondant nous avait écrit : « *Il y a dans votre travail les éléments de deux publications intéressantes. Je vous ai proposé le sujet* [de chimie pure] *avec la perspective de publier à deux* » (sic). Actuellement, il prétend ceci : « *Jamais je n'ai eu l'intention de tirer avantage personnel de votre travail de 1909 .... Quant à la partie physico-chimique de votre dissertation, que vous avez élaborée seul, j'ai émis l'opinion qu'il serait préférable de lui donner une forme moins abstraite* ». — Émis l'opinion est un euphémisme qui altère singulièrement la vérité et donnerait à penser que le professeur n'a pas conservé un souvenir fidèle des faits, puisqu'en novembre 1909 (sic) il avait allégué ce qui suit : « *comme votre travail a été fait à l'Université, je vous demande, pour la publication, de vous en tenir aux résultats expérimentaux; plus tard, vous serez libre de publier tout ce qu'il vous plaira* » (sic). En décembre 1915, il s'exprima d'une manière analogue. — Moins abstraite signifie : expurgée de toute trace de mathématiques même les plus élémentaires (y compris tout diagramme!), pouvant offusquer certains lecteurs.... Notre correspondant semble oublier aussi qu'il avait allégué subsidiairement le prétexte inouï que (sic) : « *la publication du travail physico-chimique ferait deviner au lecteur des résultats obtenus dans l'autre étude, qui ne pourra être imprimée que postérieurement* » (!!). — Quand donc? 10 ans plus tard? — M. Wuyts omet de se rappeler que lorsque nous lui eûmes remis (26. I. 10) une seconde rédaction, moins abstraite, il ne nous répondit plus ..., conserva le tout et qu'ainsi le travail ne put être publié; depuis lors, une grande partie de ses opérations ont continué nos recherches de chimie pure ... ou tout au moins s'y sont appuyées. Toutefois, à la suite de ses explications, nous nous plaisons à croire qu'il n'est pas rigoureusement exact que, s'il garda nos deux manuscrits, ce fut « *en vue* de les consulter » (comme nous le disons p. 269).

[Ce procédé n'eût pu être suivi (et ceci est une conclusion pratique, utile à mettre en évidence) n'eût été l'insensée coutume belge, surannée mais maintenue par chauvinisme, suivant laquelle les dissertations doctorales sont manuscrites. Là encore notre pays s'est mis dans un triste état d'infériorité par rapport aux nations voisines. Les inconvénients sont, en effet, multiples et nous saisissons l'occasion d'en dire un mot. L. Henry, une des gloires les plus radieuses de l'Université de Louvain (où les savants illustres n'ont jamais été rares), l'avait compris, mais c'est en vain qu'il demanda qu'on inscrivit dans la loi (1890) l'obligation que la thèse soit imprimée! M. Maurice Delacre, de Gand, s'occupe aussi de la question (juillet 1911) et il constate à raison que : « Trop souvent nos jeunes gens créés docteurs se désintéressent par la suite de la recherche scientifique »; il fait en outre cette remarque très juste (mais qui peut paraître banale à l'étranger) : « les travaux personnels sont les seuls qui devraient donner accès à une chaire universitaire ».]

Mais laissons continuer notre correspondant. « *En 1916 ..., j'avais à m'incliner devant l'administration de l'université .... J'ai fait ce qui était en mon pouvoir pour faciliter vos recherches* » (!!). « *Je n'avais pas le pouvoir de faire faire du feu journellement* » (lire : plus d'une fois par semaine). — Pas le pouvoir non plus de nous donner un peu de lumière? Décidément, si par impossible il en était ainsi, ses pouvoirs se réduiraient à peu de chose ... Le professeur de l'Université libre de Bruxelles n'avait-il pas même la liberté d'ordonner (à la suite de notre demande réitérée) au jeune et désœuvré garçon placé sous ses ordres, de nous aider au moins un quart d'heure par jour? En 1916, M. Wuyts, qui a déjà publié quelques travaux, eut visiblement son amour-propre agacé de ce que nous avions été son élève et il nous traita pis que si nous l'étions encore. Visant les intérêts du lecteur (et c'est exclusivement pour cette raison que nous en parlons ici), nous avons à regretter qu'à la suite de cela, l'Ouvrage n'ait pas la valeur scientifique qu'il eût pu avoir; mais nous ne gardons pas la moindre trace de rancune au professeur, d'autant plus que ses dispositions se sont manifestement améliorées. Certes, les explications qu'il tâche de nous fournir, outre qu'elles sont fort incomplètes, ne sont guère satisfaisantes! Néanmoins nous lui savons gré de nous les avoir adressées; et, avec beaucoup de bonne volonté, nous consentons à y trouver un témoignage heureux, augurant d'un changement d'attitude pacificateur.

Note après tirage. — Ce 13 avril, à la suite d'une démarche de M. Wuyts qui l'a mis au courant de l'échange de lettres, nous sommes appelé devant le Conseil d'Administration par son président. La publication du travail sous l'occupation est approuvée à l'unanimité, mais le petit tribunal inquisiteur, composé du président, de l'administrateur et du recteur (1), « *exige* », sans nous permettre aucun exposé des faits, que nous enlevions de l'Ouvrage (qu'il n'a pas vu) tout ce qui pourrait lui déplaire (2)! Hélas! nous ne nous étions pas attendu à une demande (même courtoise) d'abjuration, ni à une censure de la part de la très tolérante Université libre (qui a fait un dogme de la plus absolue liberté de pensée et ... de presse) ... et *il serait trop tard*! — Pour M. le professeur Dr. P. Héger, à qui nous devons beaucoup d'égards et de gratitude, *nous en sommes très sincèrement désolé*, car nous aurions désiré satisfaire l'éminent et vénérable physiologiste.

Le 15 avril, au tout dernier moment! un porteur spécial nous remet une 3e et longue lettre de M. Wuyts! Il ne se « souvient pas bien de la petite histoire des mercaptans ». Les nouveaux arguments qu'il invoque en vue d'essayer de se laver de ce qui lui est reproché au § 1 de la note p. 269 et au § 3 de l'addition ci-dessus sont *sans valeur et constituent un tissu d'inexactitudes* (admettons involontaires), *dont nous possédons des preuves écrasantes*. Il écrit : « Je me souviens *d'une façon certaine* (c'est lui qui souligne) que la première rédaction n'était pas conçue sous une forme trop abstraite ». Ha! Mais elle l'est plus que la seconde! Plus le professeur fait d'efforts pour se dépêtrer, plus il s'enlise. Néanmoins, comme il s'exprime ensuite en ces termes très significatifs : « ... je vous en exprime mes regrets, comme je déplore d'ailleurs tout ce qui a pu altérer votre santé ou retarder votre travail », nous retirons, par esprit de conciliation, la note signalée, bien que tous les faits y rapportés soient *rigoureusement exacts*. Nous le faisons d'autant plus sincèrement que, dans un quatrième écrit, M. Wuyts s'exprime ainsi : Je reconnais volontiers que la seconde rédaction de la partie physico-chimique n'est pas plus abstraite que la première : elle l'est moins. Un défaut de mémoire m'a fait dire le contraire dans ma lettre du 15 avril. »

(1) « Toute trace de polémique ».
(2) Il s'en est fallu de peu, paraît-il, qu'un quatrième membre ne fut présent! Quelle affaire!

TABLE DES MATIÈRES

* *N. B.* — Les astérisques indiquent le texte en petits caractères.

Seconde Division : Table des mélanges envisagés quant à la distillation.

	Acides	Acides halogénés	Alcools	Alcools-cétones	Alcools halogénés	Aldéhydes	Aldéhydes halogénées	Amines	Cétones	Cétones-Ethers sels	Cétones halogénées	Dérivés halogénés	Dér. halog. acides	Dér. halog.-Dér. nitrés	Dér. halog.-Ethers sels	Dér. halog.-Oxydes	Dér. halog.-Phénols	Dérivés nitrés	Dér. nitrés-Phénols	Dérivés sulfurés	Eau	Ethers sels	Éthers sels-Phénols	Hydro-carbures	Nitriles	Oxydes	Oxydes-Phénols	Phénols	Substances diverses
Ac.	67	67	67	—	—	67	68	172	172		68	68	70	70	70	70	70	70	71	71	71 173	72	—	72		75 174	75	75	76 174
Ac. halog.		76	-	—	-	76	76	-	76	—	76	76	77	—	77	77	77	77	77	—	—	175	—	77	·	78 175	78	78	78
Alcools			78	79	79	79	175	79	80	81	81	82	—	89	89	89	90	90	91	91	92	95	98	98	105	105	107	175	107 176
Alcools-Cétones				—	107	—	—	107	107	—	—	107	—	—	107	107	—	—	—	—	—	107	—	107	107	108	—	—	108
Alcools halogénés					—	108	108	108	108	108	108	108	—	109	109	109	109	109	109	109	—	109	—	110	110	110	110	110	111
Aldéhydes						111	111	111	111	111	112	112	—	112	112	112	113	113	—	113	113	113	--	113	114	114	—	176	114
Aldéhydes halogénées							-	—	177	114	114	114	—		115	115	—	115	—	115	115	177	--	115	115	115	—	—	115
Amines								115	115	—	116	116	—	117	-	117	117	117	117	117	118	118	—	118	119	119	120	177	120
Cétones									120	120	120	121 178	122	122	123	123	179	123	123	123	124	125	—	126	127	127	127	179	127
Cétones-Ethers sels										—	128	128	—	-	128	128	—	-	—	128	—	128	--	129	—	129	—	179	—
Cétones halogénées											129	129	—	—	130	130	—	130	—	130	—	130	—	130	130	130	—	130	130
Dérivés halogénés												130	131	131	132	132	132	133	—	133	134	134 180	140	140 180	145	145 180	146	146	147
Dérivés halogénés acides													147	-	—	148	148	—	—	—	—		—	148	—	148	—	148	-
Dérivés halogénés-Dér. nitrés														—	148	148	—	148	—	148	—	148	—	148	148	148	—	—	148
Dérivés halogénés-Éthers sels															148	148	148	148	—	149	—	149 181	—	149	150	150	—	150	150
Dérivés halogénés-Oxydes																—	150	150	150	150	-	150	—	151	151	151	—	151	152
Dérivés halogénés-Phénols																	—	152	152	152	—	152	—	152	152	152	—	152	—
Dérivés nitrés																		—	—	152	153	153	—	153	153	153	154	154	154
Dérivés nitrés-Phénols																			—	154	—	154	—	154	154	154	-	154	154
Dérivés sulfurés																				154	154	154	—	155	157	157	—	157	157
Eau																					—	157	-	158	158	158	—	159	159 181
Ethers-sels																						159	160	160	164	164	165	181	165
Éthers sels-Phénols																							—	—	166	166	—	166	166
Hydrocarbures																								166	167	167	—	168	169
Nitriles																									—	170	—	170	170
Oxydes																										170	170	170	170
Oxydes-Phénols																											—	170	—
Phénols																												—	171
Substances diverses																													171 182

N. B. — Dans les cases sont indiquées (à la manière d'une Table de Pythagore) les pages où se trouvent les listes des systemes formés par les constituants dont les fonctions correspondent à la ligne et à la colonne du nombre en question.

Troisième Division : Bibliographie.

Appendice : Notes sur la fixation de phénols, d'alcools et de mercaptans à des hydrocarbures oléfiniques. Synthèse de phénols, d'oxydes et de sulfures.

Soc. an. M. Weissenbruch, imprimeur du Roi, 49, rue du Poinçon, Bruxelles.

Principaux Ouvrages du même auteur :

Leçons sur la théorie des déterminants à *n* dimensions, avec application à l'algèbre, à la géométrie, etc., 1910. Vol. in-4° de XXIV + 223 pages, avec fig. Gand, Hoste; Paris, Hermann . fr. 16.00

Il ne reste que quelques exemplaires. Le tome premier (environ 475 pages, de la deuxième édition (complètement remaniée et augmentée des nouvelles recherches de l'auteur) est sous presse et paraîtra en 1919 ou 1920.

Abrégé de la théorie des déterminants à *n* dimensions, avec de nombreux exercices, 1911. Vol. in-4° de XVI + 156 pages. Gand, Hoste; Paris, Hermann . . . . fr. 8.00

Bibliographie du calcul des variations 1850-1913, 1913. Vol. in-8° de IV + 113 pages. Gand, Hoste; Paris, Hermann . . . . fr. 4.00

Bibliographie du calcul des variations depuis les origines jusqu'à 1850. Vol. in-8° de IV + 92 pages, Gand, anc. Maison Hoste, S. A.; Paris, Hermann, 1916. . . . . fr. 4.50

Calcul des variations, dans l'Encyclopédie des Sciences mathématiques pures et appliquées. Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B.-G. Teubner.

Premier fascicule (128 pages), 1913, septembre . . . . fr. 5.60
Deuxième fascicule (160 pages), 1916, juin . . . . fr. 7.00

La tension de vapeur des mélanges de liquides. L'Azéotropisme. Première partie. Données expérimentales. Bibliographie. Avril 1918. Vol. petit in-4° de XII + 319 pages, avec plus de 200 figures. Gand, anc. Maison Hoste, S. A.; Bruxelles, H. Lamertin. . . . . fr. 45.00

Tables analytiques et méthodiques des vingt premiers tomes de L'Intermédiaire des Mathématiciens, sous presse depuis juin 1914. Vol. in-8° de 330 pages environ, Paris, Gauthier-Villars.

Le calcul des variations depuis 1850. Vol. in-4° de 380 pages environ. [Mém. cour. (1912) Académie Royale Belgique].

Bibliographie des séries trigonométriques, sous presse. Vol. in-8° de 600 pages au moins.

Le plan adopté est celui de la bibliographie contenue dans le présent ouvrage. [Résumé de 150 pages environ dans Zeitschrift Math. Physik.]

Compléments au Tome I de l'Encyclopédie des Sciences mathématiques pures et appliquées. Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B. G. Teubner. (En collaboration). Sous presse.

EN PRÉPARATION :

Éléments de la théorie des déterminants cubiques. Vol. de 180 p. environ (in-8°).

Azéotropisme. Seconde partie. Théorie analytique. Vol. de 400 p. environ (petit in-4°).

Table de substances permettant le fractionnement de systèmes liquides. — Supplément au tome 1er de l'Ouvrage sur l'Azéotropisme. — Vol. de 180 p. environ (in-4°).

Séries trigonométriques, dans l'Encyclopédie des Sciences mathématiques pures et appliquées. Article de 880 pages au moins.

Pensées des hommes illustres, sur la Science, la Religion et la Philosophie, le Militarisme et la Guerre. Vol. de 450 pages au moins (in-8°). Passera bientôt sous presse.

Soc. an. M. Weissenbruch, imprimeur du Roi, 49, rue du Poinçon, Bruxelles.

